# Das Glyzerin

Gewinnung, Veredelung, Untersuchung
und Verwendung
sowie die
**Glyzerinersatzmittel**

von

**Dr. C. Deite †** und Ing. Chem. **J. Kellner**
Berlin — Betriebsleiter d. Schichtwerke Aussig

Mit 78 Abbildungen



**Berlin**
Verlag von Julius Springer
1923

ISBN-13:978-3-642-89343-8 e-ISBN-13:978-3-642-91199-6
DOI:10.1007/978-3-642-91199-6



Reprint of the original edition 1923

# Vorwort.

Wenn das Erscheinen des vorliegenden Werkes einer Rechtfertigung bedürfte, so ist sie in dem Namen Dr. Carl Deite gegeben. Deite ist am 4. September 1921 gestorben. Ihm hat die Fettindustrie, im besonderen die Seifenfabrikation, manche glückliche Anregung zu verdanken. Sein nimmer ruhender Fleiß wollte die in einem langen, dem Studium wie der Praxis gewidmeten Leben gewonnenen Erfolge und Erfahrungen der Nachwelt überliefern. An der Vollendung dieses Hochzieles hinderte ihn der Tod.

Der Verlag ersuchte mich, das Werk zu vollenden. Ich ging mit dem schon Vorliegenden pietätvoll zu Werke, verbesserte Überholtes, Unzeitgemäßes und bemühte mich, die neuesten Resultate der Forschung und Praxis darin zu verwerten. Dadurch wird das Buch jedem Praktiker von Nutzen sein.

Die Herstellung von Glyzerin aus Fetten und Ölen ist ein Teil der Stearin- bzw. Seifenfabrikation. Eine Neuerung aber bildet die Gewinnung des Glyzerins durch Vergären von Zucker. Wenn im vorliegenden Buche die zur Seifen- und Stearinerzeugung notwendigen Rohstoffe, die Fette und Öle, als Glyzerinträger kurz und mit besonderer Berücksichtigung der Seifentechnik besprochen werden, so wird damit nichts Überflüssiges geschehen sein. Es wird immerhin von Interesse sein, welche Wertung die üblichen Reinigungsmethoden der bei der Fettspaltung anfallenden Glyzerinwässer und Seifenunterlaugen finden.

Für ebenso wichtig halte ich die Abhandlung über Gärungsglyzerin, dessen Aufarbeitung zu Dynamitglyzerin ich durch Jahre hindurch betrieben habe.

Für den Handel mit Glyzerin finden im vorliegenden Werke die von England aufgestellten Handelsbedingungen, sowie die internationalen Untersuchungsmethoden vom Jahre 1911 und die Pharmakopöevorschriften der meisten Länder gebührende Berücksichtigung. Dem Glyzerinhändler dürfte auch das Kapitel über Glyzerinverwendung willkommen sein.

Endlich scheint nicht überflüssig, die besonders im Kriege vielfach verwendeten Glyzerinersatzmittel in ihrer Zusammensetzung und Benutzung ausführlich zu besprechen.

Die Abbildungen sind größtenteils neu, vielfach eigens hergestellt. Einige sind den Werken Ubbelohde-Goldschmidt und Hefter entnommen.

Das vorliegende Werk ist sowohl für den Praktiker und Analytiker als auch für den interessierten Kaufmann als Nachschlagewerk bestimmt.

Allen Firmen, die uns mit vorbildlicher Bereitwilligkeit durch Lieferungen von Zeichnungen und Lichtbildern unterstützt haben, sage ich hiermit herzlichen Dank.

Aussig, im März 1923.

**Kellner.**

# Inhaltsverzeichnis.

# Druckfehler-Berichtigung.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Seite | 9, | Zeile | 2 | von | u. | lies | Jobbins statt Jobbius. |
| „ | 37, | „ | 18 | „ | o. | „ | Meißlsche statt Meißlersche. |
| „ | 231, | „ | 14 | „ | o. | „ | Chlorkalzium statt Chlorkalium. |
| „ | 243, | „ | 15 | „ | u. | „ | Nobel-Test statt Nobeltest. |
| „ | 291, | „ | 11 | „ | u. | „ | Seite 267 statt Abb. 267. |
| „ | 330, | „ | 4 | „ | u. | „ | 10 ccm Jodwasserstoffsäure statt 100 ccm. |
| „ | 426, | „ | 16 | „ | o. | „ | $[C(CH_2 . NO_3)_4]$ statt $[C(CH_2 . NO_2)_4]$. |

Deite-Kellner, Glyzerin.

# Die Geschichte der Glyzerinfabrikation.

Das Glyzerin wurde 1779 von dem Apotheker C. W. Scheele in Koping in Schweden gelegentlich der Bereitung von Bleipflaster aus Olivenöl und Bleiglätte entdeckt. Er nannte es „principium dulce oleorum“, was mit „Ölsüß“ übersetzt wurde. In Frankreich erhielt es den Namen „glycérine“[1]).

Über seine Entdeckung schrieb der genannte Apotheker und Chemiker[2]), dem die Chemie noch andere wichtige Entdeckungen verdankt: „Vermutlich ist es noch unbekannt, daß alle Fette und ausgepreßten Öle von Natur eine Süßigkeit haben, die durch das besondere Verhalten und ihre Eigenschaft sich von den allgemein bekannten zuckerartigen Materien unterscheidet, welche das Gewächsreich hervorbringt. Diese Süßigkeit zeigt sich, wenn man solche Öle mit Bleikalk und Wasser kocht, bis aller Bleikalk vom Öle aufgelöst ist, auf das Emplastrum wieder Wasser aufgießt und ein paar Minuten kocht, bis der Rest so dick wie Sirup ist.“ — Später isolierte er noch aus anderen Fetten, wie Butter, Schweinefett, Mandelöl usw., das Glyzerin; aber die Natur des von ihm entdeckten Körpers hat er nicht erkannt, und er vermochte weder die Konstitution der Fette aufzuhellen, noch eine Erklärung für den Verseifungsprozeß zu geben. Das verdanken wir erst den Arbeiten von Chevreul, Pelouze und Berthelot.

Michael Chevreul begann mit seinen bewunderungswürdigen Untersuchungen über die Fette um das Jahr 1810 und schloß sie ab mit der Veröffentlichung des Werkes „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale“ Paris 1823. Es gelang ihm im Verlauf seiner Untersuchungen eine Anzahl Fettsäuren aus den Fetten abzuscheiden und festzustellen, 1. daß der Sauerstoff der Luft bei der Verseifung nicht tätig ist, 2. daß einmal saponifiziertes Fett durch wiederholtes Verbinden mit Kali nicht mehr verändert wird, 3. daß die Fette in der Regel Gemische sind, 4. daß sie bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ebenso wie bei der Zersetzung durch Alkalien Säuren bilden, 5. daß die bei der Verseifung erhaltenen fetten Säuren und das Glyzerin $4^1/_2$ bis $5^1/_2$% mehr betragen, als das Gewicht des angewandten Fettes war, und 6. daß bei der Vereinigung der fetten Säuren mit Bleioxyd Wasser austritt.

Die letzten Beobachtungen führten ihn zu der Annahme, daß sowohl die Säure wie auch das Glyzerin mit Wasser chemisch verbunden seien und daß dieses nicht ausgetrieben werden könne, und er

[1]) Von γλυκερός = süß.
[2]) Opuscula chem. et phys. II, S. 175; Crelle chem. Jour. IV, S. 190.

vergleicht die Fette mit den gemischten Äthern, indem letztere, mit wässerigem Alkali behandelt, ganz wie die Fette, unter Aufnahme von Wasser in Salz und Alkohol zerlegt werden.

Die Arbeit Chevreuls hatte mächtig Bahn gebrochen und hat das Fundament gelegt für alle weiteren Forschungen über die Natur der Fette.

J. Pelouze[1]) entdeckte 1836 die Glyzerinschwefelsäure. Er stellte an ihr das Molekulargewicht des Glyzerins fest und sie veranlaßte ihn, die Ähnlichkeit des Glyzerins und des Alkohols hervorzuheben.

Nachdem die Produkte der Zersetzung der Fette ermittelt waren, harrte immer noch die Frage, in welcher Weise das Glyzerin und die Säuren in den Fetten verbunden sind, einer bestimmten Beantwortung. Diese Frage hat Eug. Berthelot[2]) durch die Synthese der Fette aus den fetten Säuren und dem Glyzerin beantwortet. Indem er wasserfreies Glyzerin und wasserfreie Fettsäuren in geschlossenen Gefäßen einer höheren Temperatur aussetzte, stellte er Verbindungen her, in denen ein, zwei oder drei Moleküle Säure mit einem Molekül Glyzerin unter Austritt von einem, zwei oder drei Molekülen Wasser vereinigt waren. Die Verbindungen, zu denen drei Moleküle Fettsäure verwendet waren, erkannte er als identisch mit den in der Natur vorkommenden Fetten.

Wurtz[3]) sprach dann zuerst den Gedanken aus, daß das Glyzerin ein Alkohol sei, der drei Molekülen gewöhnlichem Alkohol äquivalent sei.

Von der Entdeckung des Glyzerins bis zu seiner technischen Gewinnung und Verwertung ist eine lange Zeit verflossen. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß vor Einführung der Stearinfabrikation nur zwei Möglichkeiten vorhanden waren, Glyzerin zu gewinnen, entweder aus den Fetten direkt oder aus den Unterlaugen der Seifensiedereien. Letztere waren billig zu haben, da sie, als vollkommen wertlos, in den nächsten Flußlauf abflossen; aber sie waren so unrein, daß bei dem damaligen chemischen und technischen Wissen und Können niemand imstande gewesen wäre, daraus auch nur ein einigermaßen brauchbares Produkt herzustellen. Aus den Fetten hätte man das Glyzerin gewinnen können nach demselben Verfahren, nach dem man das Bleipflaster bereitete, einem Verfahren, das bis zur Herstellung von chemisch reinem Glyzerin durch Destillation mit überhitztem Dampf allgemein üblich war, um Glyzerin für wissenschaftliche Zwecke herzustellen. Man kochte das Fett, meist Olivenöl, mit Bleioxyd und Wasser, wusch aus der entstandenen Bleiseife das Glyzerin mit Wasser aus, fällte aus der Glyzerinlösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff aus, entfärbte mit Knochenkohle und dampfte sie vorsichtig am Wasserbade ein. Ein solches Verfahren war aber nicht geeignet, Glyzerin in größeren Mengen

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. **19**, S. 211.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. **88**, S. 304 u. **92**, S. 301.
[3]) Ann. chim. et phys. **43**, S. 492.

herzustellen. Dazu kam, daß man von den Eigenschaften des Glyzerins auch recht wenig wußte und daß schon aus diesem Grunde kein besonderes Interesse vorlag, einen solchen Stoff zu gewinnen.

Als die Stearinfabrikation 1833 durch de Milly und Motard ins Leben gerufen war, hat sich diese Lage zunächst auch nicht wesentlich gebessert, da bei der zuerst in Anwendung gebrachten Kalkverseifung im offenen Gefäß so dünne Glyzerinlösungen erhalten wurden, daß sie kaum auf die Senkwage wirkten. Das änderte sich erst nach Einführung der Autoklavenverseifung durch de Milly 1851, bei der man Glyzerinwasser von 4 bis 6° Bé erhielt, und anderer unter Hochdruck arbeitender Fettspaltungsverfahren. Bereits in der ersten Hälfte der 50er Jahre, in Österreich nach dem offiziellen Ausstellungsbericht von 1873 im Jahre 1854, in anderen Ländern, namentlich in England, wahrscheinlich noch früher, hat man angefangen, Glyzerinwässer einzudampfen, das so erhaltene Rohglyzerin mit Knochenkohle zu entfärben und bis zu einem gewissen Grade zu reinigen, also sogenanntes „raffiniertes Glyzerin“ zu erzeugen. Da das Eindampfen im offenen Bottich erfolgte und bei dem Glyzerinwasser aus der Autoklavenverseifung ohne vorhergehende Abscheidung der darin fein verteilten Kalkseife und Fettsäure erfolgte, so war das Rohglyzerin meist sehr dunkel gefärbt, unrein und enthielt namentlich viele flüchtige Fettsäuren sowie andere flüchtige Verbindungen.

Bereits im Februar 1855 haben George Fergusson Wilson, Direktor von Price's Patent Candle Company in Battersea bei London, und George Payne, Angestellter derselben Fabrik, ein Patent auf Reinigung von Glyzerin durch Destillation nachgesucht und es am 17. April desselben Jahres erhalten[1]).

Die vom 4. August 1855 datierte Spezifikation dieses für die Glyzerinfabrikation so bedeutungsvollen Patentes lautet:

„Im folgenden wollen wir die Art unserer Erfindung und, wie sie ausgeführt werden soll, näher erklären und beschreiben. Früher gewann man Glyzerin hauptsächlich bei der Herstellung von Seife; in neuerer Zeit ist es aber auch bei andern Prozessen erhalten worden, unter anderem beim Destillieren von Fettsäuren; wir haben aber gefunden, daß das bei der Fettsäuredestillation erhaltene Glyzerin nicht die gewünschte Reinheit besitzt und daß das nach anderen Verfahren gewonnene sehr unrein ist. Unsere Erfindung besteht nun darin, das Glyzerin zu destillieren und, wenn nötig, nochmals zu destillieren, nachdem wir die Fettstoffe, die darin enthalten sind, daraus abgeschieden haben. Wir destillieren es aus Blasen, von denen die Luft abgehalten werden kann, und bevorzugen, um die Luft abzuhalten, überhitzten Dampf. Wir verwenden ebenfalls Dampf, um die flüchtigen Verbindungen aus dem Glyzerin auszutreiben.

Nachdem wir so über unsere Erfindung berichtet haben, wollen wir die Art und Weise beschreiben, wie wir sie zur Ausführung

[1]) Engl. P. Nr. 301 von 1855.

bringen. Sie besteht, wie oben gesagt, darin, Glyzerin durch Destillation zu reinigen, nachdem es von den Fettstoffen, die vorher darin enthalten waren, ganz oder wenigstens zum größten Teil gereinigt ist, wodurch es uns möglich geworden, Glyzerin in viel größerer Reinheit herzustellen, als dies früher der Fall war, und die Erfindung besteht ferner darin, daß wir die flüchtigen Verunreinigungen aus dem Glyzerin beseitigen, indem wir Ströme von Dampf hindurchgehen lassen. Das zu destillierende Glyzerin wird zunächst in einer Blase oder einem andern geeigneten geschlossenen Gefäß bis zu einem spezifischen Gewicht von 1,15 eingedampft. Bei diesem Eindampfen muß die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten werden, und sie darf 230° F nicht übersteigen. Die Dämpfe werden von der Blase oder dem sonstigen Eindampfgefäß zu einer Vorlage geleitet, in der sie sich verdichten. Dann wird durch ein Rohr oder eine andere geeignete Einrichtung einige Stunden Dampf von 212—230° F durch das Glyzerin geleitet, bis die übergehenden Produkte nicht mehr sauer reagieren. Die äußere Temperatur ist dann ungefähr auf 230° F gestiegen. Wenn hierauf überhitzter Dampf eingeführt wird, beginnt das Glyzerin bei ungefähr 340° F zu destillieren, und wir finden, daß man die besten Resultate erhält, wenn die Temperatur des Glyzerins in der Blase oder sonstigem Apparat auf ungefähr 370° F gehalten wird. Notwendig ist es, die Temperatur unter 400° F zu halten, da bei dieser Temperatur oder wenig darüber das Glyzerin anfängt, sich zu zersetzen.

Bei der Destillation von Glyzerin, das zuvor von den früher darin enthaltenen Fettstoffen, sei es durch Destillation, sei es auf andere Weise, gereinigt wurde, gelangt man zu dem Resultat, daß es von einer größeren Reinheit erhalten wird, als dies auf andere Weise möglich ist. Ein bedeutender Grad von Reinheit wird erreicht, wenn man durch das Glyzerin, wie oben beschrieben, beim Eindampfen einige Stunden Ströme heißen Dampfes hindurchgehen läßt, und es dann durch gewaschene Knochenkohle filtriert.

Nachdem wir so die Natur unserer Erfindung und die Art und Weise ihrer Ausführung beschrieben haben, wollen wir zugeben, daß wir nicht die genauen Einzelheiten des Verfahrens angegeben haben; aber wir beanspruchen, daß als Neuheit anerkannt wird 1., daß wir das Glyzerin destillieren, nachdem es von den zuvor darin enthaltenen Fettstoffen gereinigt ist, und 2., daß wir das von den Fettstoffen befreite Glyzerin mit Strömen von Dampf behandeln.“[1])

---

[1]) Zu der Patentspezifikation bemerkte C. Kraut (Amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellung, Bd. 3, S. 506, Braunschweig 1877): „Das Patent läßt einen wichtigen Umstand unberührt, nämlich den, daß sich das Glyzerin durch fraktionierte Ableitung der Dämpfe in einer für alle Handelszwecke genügenden Vollständigkeit vom gleichzeitig mit übergehenden Wasser trennen läßt.“ In der Tat erhält man bei der Destillation mit überhitztem Dampf nicht eine wässerige Glyzerinlösung, sondern, indem man den Dampf in eine Reihe von Kondensatoren leitet, die mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, im ersten Kondensator wasserfreies Glyzerin, in dem folgenden Wasser, das etwa 3% Glyzerin enthält, und endlich fast glyzerinfreies, bzw. noch süß schmeckendes“.

Da in der Stearinfabrik von Price mit saurer Verseifung und Destillation gearbeitet wurde, ist anzunehmen, daß in dieser Fabrik bereits damals das Glyzerin aus dem Sauerwasser gewonnen wurde und daß gerade der Umstand, daß dieses Rohglyzerin sich wenig zum Raffinieren mit Knochenkohle eignet, Wilson und Payne veranlaßt hat, die Reinigung durch Destillation zu versuchen.

Das Patent ist dann in der Fabrik von Price's Patent Candle Company zur Ausführung gebracht, und sie ist eine Reihe von Jahren die einzige Fabrik gewesen, die chemisch reines Glyzerin erzeugt und in den Handel gebracht hat.

Nachdem in Deutschland bekannt geworden war, daß in England chemisch reines Glyzerin durch Destillation hergestellt wird, sind auch hier Versuche angestellt worden und zwar namentlich von Stearinfabriken, Glyzerin zu destillieren. Sie sind zumeist daran gescheitert, daß man es bei der Destillation auf freiem Feuer erhitzte, wie man dies von der Fettsäuredestillation her gewohnt war. Von den Stearinfabrikanten, die sich damals mit der Glyzerindestillation abgemüht haben, hat wohl keiner das englische Patent gekannt; aber auch, wenn jemand es gekannt hätte, würde er schwerlich erkannt haben, worauf es ankommt, da die Beschreibung, wahrscheinlich absichtlich, viel zu oberflächlich gehalten ist, um nach Möglichkeit zu verhindern, daß das Verfahren nachgemacht würde. Auffallenderweise ist in einer Publikation aus dem Jahre 1863, in welcher der Inhalt des Patentes enthalten ist, viel präziser angegeben, worauf es bei der Glyzerindestillation ankomme, als in der Patentbeschreibung selbst. Es ist dies die Doktordissertation von H. L. Buff[1]; aber diese wird wohl schwerlich in industriellen Kreisen Beachtung gefunden haben, obwohl sie in Wagners Jahresbericht der chemischen Technologie eingehend gewürdigt wurde. In dieser Dissertation heißt es S. 51: „Dem Glyzerin wird von außen nur so viel Wärme zugeführt, daß die Temperatur auf 110° C stehen bleiben würde. Durch Einleiten von überhitztem Dampf wird die Temperatur dann weiter gesteigert. Bei 170° C beginnt die Destillation des Glyzerins."

Als erster in Deutschland ist C. Deite mit der Glyzerindestillation zustande gekommen. Er hat sie im Frühjahr 1866 in der Potsdamer Stearinfabrik eingerichtet, nachdem er die Versuche dazu im Herbste des Vorjahres in Barmen durchgeführt hatte.

Der Glyzerindestillationsanlage in Potsdam ist 1867 die von F. A. Sargs Sohn & Co. in Liesing bei Wien gefolgt. Diese Firma hatte auf der Weltausstellung in Paris 1878 eine Anzahl Daten über die Entwicklung ihres Unternehmens gegeben und dabei u. a. angeführt: „1867 erste Glyzerindestillation auf dem Kontinente", ein Irrtum, den Deite bereits in seinem Bericht über die Ausstellung von 1878 berichtigt hat.

[1]) Über die Fabrikation der Fettsäuren und des Glyzerins. Inauguraldissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde in Göttingen von H. L. Buff aus Siegen. Göttingen. Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth. 1863.

Für das destillierte Glyzerin in Deutschland hinreichenden und dabei lohnenden Absatz zu finden, war zu Anfang durchaus nicht leicht, ein großer Teil des von Deite in der zweiten Hälfte der 60er Jahre destillierten Glyzerins ist nach Amerika gegangen und ein Teil als „raffiniertes" in die Seifenfabriken gewandert, was seinem Wert durchaus nicht entsprach. Der Bedarf der Apotheken an Glyzerin war damals minimal. Glyzerinseifen existierten bereits; aber dazu verwendete man möglichst kalkfreies raffiniertes Glyzerin, und für die wenigen kosmetischen Artikel, die damals mit Glyzerin hergestellt wurden, diente auch nur raffiniertes. Auch bei der Weinverbesserung mit Glyzerin, die als „Scheelisieren"[1]) bezeichnet wurde und damals sehr üblich war, begnügte man sich mit raffiniertem Glyzerin, obgleich dieses manchmal stark nach Buttersäure roch, eine bekannte Berliner Weingroßhandlung nahm sogar helles Rohglyzerin, und die Brauereien, die ihrem Gebräu Glyzerin zusetzten, wie Joh. Hoff seinem „Malzextrakt", nahmen auch nur raffiniertes. Als Deite im Frühjahr 1867 Nobel in Hamburg destilliertes Glyzerin anbot, bekam er zur Antwort: „Ihr Glyzerin ist sehr schön, aber für meine Zwecke zu teuer; mir genügt ein möglichst reines, 30grädiges Rohglyzerin." — Wie hat sich das geändert!

Wozu man das Glyzerin, nachdem man angefangen hatte, es technisch herzustellen, zunächst verwendet hat, läßt sich aus der Literatur nicht feststellen, wahrscheinlich für Zwecke der Textilindustrie. Die Angabe von Duchesne[2]), daß Mandl seine „Glyzerinschlichte" bereits 1844 erfunden habe, ist ohne Zweifel falsch — vielleicht ist 1854 statt 1844 zu setzen —; aber sicher ist, daß sie aus früher Zeit stammt. Sehr bald nach dem Erscheinen des Glyzerins im Handel hat man auch angefangen, es zur Herstellung kosmetischer Mittel und in der Toiletteseifenfabrikation zu verwenden. In Österreich ist die erste fabrikmäßige Darstellung von Glyzerin-Toiletteartikeln durch Sarg 1859 erfolgt.

Das Glyzerin ist lange für nicht kristallisierbar gehalten worden. Erst im Winter 1866 auf 1867 ist man durch Zufall zu Glyzerinkristallen gekommen. Ein Londoner Haus hatte von F. A. Sargs Sohn & Co. einen größeren Posten 30grädiges Rohglyzerin in Fässern von je 8 Ztr. Inhalt bezogen. Als es in London ankam, war es in eine feste Kristallmasse umgewandelt, die so hart war, daß zum Zerbrechen Hammer und Meißel erforderlich waren. Ein großer Block dieses harten Glyzerins, der mehrere Zentner wog, brauchte in einem ziemlich warmen Raum mehrere Tage, bis er vollständig schmolz, und ein in die schmelzende Masse getauchtes Thermometer zeigte konstant die Temperatur von 7,2° C. In kleinen Quantitäten schmolzen die Kristalle rasch, wenn das Gefäß, in dem sie enthalten waren, in warmes Wasser gestellt wurde. Das ursprüngliche Glyzerin war hellbraun gewesen, die Kristalle dagegen fast weiß und die von ihnen

[1]) Nach Scheele, dem Entdecker des Glyzerins.
[2]) Dingl. pol. J. **159**, S. 232.

abgegossene Flüssigkeit dunkelbraun. In größeren Mengen sah das feste Glyzerin wie Kandiszucker aus. Die einzelnen Kristalle waren bisweilen so groß wie kleine Erbsen. W. Crookes[1]), dem das feste Glyzerin zur Untersuchung übergeben war, hielt sie für Oktaëder. Sie waren glänzend, stark lichtbrechend, sehr hart und knirschten zwischen den Zähnen. Von der Mutterlauge so viel wie möglich getrennt und dann geschmolzen, bildeten sie eine klare und nahezu farblose Flüssigkeit, etwas dickflüssiger als gewöhnlich, die alle physikalischen und chemischen Eigenschaften des reinen Glyzerins besaß. Sie war mit Alkohol und Wasser vollständig mischbar, enthielt weder Rohr- noch Traubenzucker, kein Blei und nur Spuren von Chlor. Crookes hielt sie für chemisch reines, wasserfreies Glyzerin. Die geschmolzene Masse erstarrte noch nicht bei $-18^0$ C wieder.

Über die Ursache der erfolgten Kristallisation äußerte sich der genannte Chemiker dahin, daß die ständige Erschütterung auf der Eisenbahn bei der Fahrt durch Deutschland in Verbindung mit der starken Kälte es zur Kristallisation gebracht habe.

Inzwischen hatte Sarg in der Fabrik selbst Glyzerinkristalle gefunden und darüber in einem Brief vom 26. Januar 1867 an Wöhler berichtet, daß nach seinen Beobachtungen Glyzerin unter gewissen Umständen schon wenige Grade unter Null erstarre und daß die Kristalle bei $+20^0$ C sehr rasch zu einer vollständig klaren Flüssigkeit von $30^0$ B schmelzen. Da dieses Glyzerin, das noch nicht chemisch rein war, länger als ein Jahr in einem eisernen Reservoir aufbewahrt war, glaubte er, daß ein Gehalt an Eisen dem Glyzerin die Fähigkeit erteile, bei niedriger Temperatur zu kristallisieren.

Bis 1873 hat man dann nichts weiter von Glyzerinkristallisation gehört. — Inzwischen waren von verschiedenen Seiten Versuche unternommen worden, festzustellen, ob sich die Kristallisation technisch zur Glyzerinreinigung verwerten lasse. Man hatte konzentriertes Rohglyzerin mit Glyzerinkristallen geimpft und es dann der Kälte ausgesetzt, um es so zur Kristallisation zu bringen, war aber dabei zu dem Resultat gekommen, daß die Kristallisation viel zu langsam vor sich gehe, um darauf ein technisch brauchbares Verfahren zu gründen. Dagegen hatte Nitsche[2]), der Chemiker der Sargschen Fabrik, in einer längeren Abhandlung über Glyzerin über die Möglichkeit, durch die Kristallisation chemisch reines Glyzerin zu gewinnen, sich sehr hoffnungsvoll ausgesprochen. Er hatte hervorgehoben, daß Prof. Kraut[3]) in Hannover ein Verfahren zur Reinigung von Glyzerin durch Kristallisation experimentell ausgearbeitet und es der Firma Sarg überlassen habe, und daß diese das Verfahren bereits in Österreich, England und Amerika habe patentieren lassen. Nitsche hatte aber auch bereits darauf hingewiesen, daß die Kri-

[1]) Chem. News 1867, Nr. 372, S. 26; Wagner, Jahresber. f. chem. Technol. 1867, S. 317.

[2]) Dingl. pol. J. **209**, S. 145; Wagner, Jahresber. 1873, S. 442.

[3]) Kraut war das Verfahren der Glyzerinreinigung durch Kristallisation in Deutschland durch D. R. P. Nr. 87100 geschützt.

stallisation sehr von der Temperatur abhänge und daß bei einer Temperatur höher als + 2° C eine Kristallisation nicht mehr erfolge. Die Folge hiervon sei gewesen, daß man in dem milden Winter 1872 auf 1873 die Kristallisation nicht zur Ausführung habe bringen können, während in dem Winter 1871 auf 1872 gegen 500 Ztr. reines Glyzerin durch Kristallisation hergestellt worden seien.

Kraut[1]) selbst schrieb über die Kristallisation des Glyzerins: „Läßt man es in hinreichend wasserfreiem Zustand längere Zeit bei etwa 0° stehen, so bilden sich nach Tagen oder Wochen Kristalle, allerdings zu langsam und unregelmäßig, als daß man das Verhalten zur fabriksmäßigen Reinigung benützen könnte; aber eine Spur dieser Kristalle bei 0 bis + 5° C in abgekühltes Glyzerin eingetragen, gibt den Antrieb zu einer Kristallisation, die regelmäßig eintritt, hinreichend rasch fortschreitet und, je nach Konzentration und Reinheit des Glyzerins, alles oder einen Teil davon gestehen macht. Man wendet am besten Blechgefäße an, die das Ablösen der sehr festen Kristallmassen durch vorsichtiges Erwärmen leicht gestatten. Es folgt ein Zerkleinern, Abschleudern der Kristalle mit der Zentrifuge und Einschmelzen. Bei Rohglyzerin ist es nötig, nochmals zu kristallisieren."

Auf der Ausstellung in Wien 1873 hatte die Firma Sarg Glyzerinkristalle und durch Kristallisation hergestelltes chemisch reines Glyzerin ausgestellt. Die Glyzerinkristalle haben nur wenige zu sehen bekommen, da sie sehr bald geschmolzen sind.

Die großen Hoffnungen, die vielfach, namentlich von Kraut und Sarg, auf das Kristallisationsverfahren gesetzt wurden, sind nicht in Erfüllung gegangen; es wurde bald wieder aufgegeben.

Über die Ursachen, die Glyzerin zur Kristallisation veranlassen, gehen die Ansichten weit auseinander. Während Crookes, wie wir gesehen haben, sie auf die ständige Erschütterung bei großer Kälte zurückführte, nahm Sarg den Eisengehalt des Glyzerins dafür in Anspruch; eine mehr als sonderbare Behauptung hat L. L. Lamborn, der Verfasser eines Buches über moderne Seifen, Kerzen und Glyzerin ausgesprochen: „Vollkommen reines Glyzerin ist eine kristallinische Substanz, die bei + 17° C schmilzt; jedoch verhindern die geringsten Spuren von Verunreinigungen die Kristallisation", eine Behauptung, die ohne jeden Zweifel unrichtig ist. Zwar wurde 1898 in Boston dem Verkäufer ein hölzernes Faß mit Dynamitglyzerin zurückgegeben, weil es infolge Festwerdens unverkäuflich geworden sei, und hat man in dem Winter 1911 auf 1912 in England mehrfach die Beobachtung gemacht, daß chemisch reines Glyzerin von 1,2605 bis 1,2620 spez. Gew. kristallisierte; aber bei weitem häufiger hat sich bei Rohglyzerin die Kristallisation gezeigt als bei reinem Glyzerin. Während der Kriegsjahre 1914—1919 wurde neben Fettglyzerin Gärungsglyzerin erzeugt. Im Winter 1916 zeigte sich die Kristallisation bei aus Gärungsglyzerin hergestellten Dynamitglyzerinen, wobei die Kristallisation der Destillate von Fettglyzerinen ausblieb. Vor

[1]) Amtl. Ber., Bd. 3, S. 507.

läufig stehen wir bei den Kristallisationserscheinungen des Glyzerins vor einem Rätsel. Wie kommt es, daß bei gleichen Kältegraden und unter gleichen Verhältnissen Glyzerin einmal kristallisiert und einmal nicht? Wie kommt es, daß bei Glyzerintransporten im Winter häufig ein Teil der Sendung kristallisiert, während der andere flüssig bleibt? Wie kommt es, daß die Kristallisation bisweilen sehr rasch voranschreitet, während sie im allgemeinen sehr langsam vor sich geht?

Lange Zeit ist die Stearinindustrie die einzige Lieferantin von Rohglyzerin gewesen; aber ihre Produktion reichte auf die Dauer nicht aus, den stetig wachsenden Bedarf an Glyzerin zu decken, zumal sie sich längere Zeit in recht ungünstiger Lage befand, einmal durch die Einführung der Paraffinkerzen und des Petroleums als Beleuchtungsmittel, sodann aber dadurch, daß sie den früher nicht unbedeutend gewesenen Export zum großen Teil an die unter viel günstigeren Verhältnissen arbeitenden holländischen Fabriken verlor. An eine Ausdehnung ihrerseits war daher nicht zu denken, und so begann in der zweiten Hälfte der 70er Jahre sich eine große Knappheit an Glyzerin bemerklich zu machen. Dies veranlaßte Ende der 70er Jahre die Spekulation, sich des Artikels „Rohglyzerin" zu bemächtigen. Die Preise wurden gewaltig in die Höhe getrieben, so daß 28grädiges Saponifikat-Rohglyzerin in der zweiten Hälfte des Jahres 1882 in Paris 220 Fr. für 100 kg kostete. Da wurde im Januar 1883 bekannt, daß es Runcorn in Liverpool gelungen wäre, Glyzerin aus den Unterlaugen der Seifenfabriken zu gewinnen. Die Folge war ein gewaltiger Preissturz am Glyzerinmarkt. Das 28grädige Saponifikat-Rohglyzerin fiel in Paris von 220 Fr. auf 45 Fr.[1])!

Das Verfahren von Runcorn hat man sich dann in England ausgiebig zunutze gemacht. Es wurde von vielen englischen Seifenfabriken eingeführt, und ungefähr ein Jahrzehnt hat England den Glyzerinmarkt beherrscht; kein festländischer Glyzerinproduzent konnte mit ihm konkurrieren, obwohl man sich bereits von den verschiedensten Seiten dem Problem der Glyzeringewinnung aus Unterlauge zugewendet hatte. So wurden in den 80er und 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts eine große Anzahl Patente auf Verarbeitung von Unterlaugen auf Glyzerin erworben, von denen aber verhältnismäßig wenige die Probe bestanden haben.

In Deutschland hat sich besonders H. Flemming um die Glyzeringewinnung aus Unterlauge bemüht, leider ohne den gewünschten Erfolg. Mit um so größerem Erfolg ist der Belgier Joseph van Ruymbeke auf dem Gebiete der Unterlaugenverwertung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika tätig gewesen. Sein erstes Patent[2]) „Process of obtaining Glycerine from soap makets waste Lyes" datiert vom 1. September 1891 und ist 1894 zur Ausführung gelangt.

---

[1]) Seifenfabrikant 1911, S. 12.

[2]) Amerik. P. Nr. 458647. Das Patent, sowie auch spätere amerikanische und zwei deutsche sind an Jos. van Ruymbeke und Jobbius erteilt. Letzterer war mutmaßlich der Sozius von R.

Anfang der 80er Jahre hatte auch in Amerika ein lebhaftes Interesse für Glyzerin eingesetzt. Es hatte sich eine bedeutende Tätigkeit auf dem Gebiete der Glyzerinfabrikation, namentlich der Unterlaugenverarbeitung, entfaltet, und ihm verdanken wir eine große Zahl von Neuerungen und Verbesserungen in der Glyzerinfabrikation. F. Armandy wandte als erster 1882 die Vakuumdestillation an. Domeier und Hagemann brachten 1890 zuerst den geschlossenen Salzabscheider in Anwendung, der 1899 durch Foster bei den Vakuumapparaten eingeführt wurde. J. van Ruymbeke sind mehrere wesentliche Verbesserungen bei der Glyzerindestillation zu verdanken.

Das Problem der Gewinnung von Glyzerin aus den Unterlaugen der Seifenfabriken ist als gelöst zu betrachten; aber die Hoffnung, die man anfänglich von manchen Seiten gehegt hat, daß es gelingen würde, aus den Unterlaugen ein Rohglyzerin zu gewinnen, das dem Autoklaven-Rohglyzerin ebenbürtig an die Seite gestellt werden könnte, ist nicht in Erfüllung gegangen. Das Unterlaugenglyzerin ist wegen seines hohen Salzgehaltes erheblich minderwertiger als das durch Autoklavenverseifung gewonnene und kann nur durch Destillation raffiniert werden.

Der wachsende Bedarf an Glyzerin hat dann auch dazu geführt, daß die Seifenfabriken, die vorher überwiegend Neutralfette verarbeitet hatten, sich mehr und mehr der Verarbeitung von Fettsäuren zuwandten. Es sind einesteils Fabriken entstanden nur zu dem Zweck, Fette zu spalten, um das Glyzerin zu gewinnen und die Fettsäuren an die Seifenfabriken zu verkaufen; andernteils haben Seifenfabriken angefangen, sich auf Fettspaltung einzurichten. Da anfänglich dazu nur die Autoklavenverseifung mit ihrer teueren Apparatur als geeignetes Spaltungsverfahren zur Verfügung stand, so waren zunächst nur einige Großbetriebe dazu in der Lage. Dies ist wesentlich anders geworden durch die neueren Spaltungsverfahren, die eine erheblich einfachere und billigere Apparatur bedingen und es dadurch auch kleineren Betrieben ermöglichen, sich auf Fettspaltung einzurichten. Es sind dies die Fettspaltung mit aromatischen Sulfofettsäuren (Twitchell-Reaktiv und Pfeilringspalter), sowie mit hochmolekularen Sulfosäuren (Kontaktspalter), das fermentative oder enzymatische Fettspaltungsverfahren und das Krebitzsche Kalkverseifungsverfahren.

Die Fettspaltung unter gewöhnlichem Druck mit aromatischen Sulfofettsäuren, nach ihrem Erfinder Ernst Twitchell in Philadelphia meist als das Twitchellsche Spaltverfahren bezeichnet[1]), ist eine glückliche Modifikation der Spaltung durch Schwefelsäure; während aber bei dieser die Sulfofettsäuren, die infolge ihrer emulgierenden Wirkung die Spaltung bewirken, in dem zu spaltenden Fett erst gebildet werden, verwendet Twitchell diese Sulfosäure in einer gebrauchsfertigen und haltbaren Form als „Reaktiv", mit dem er gleichzeitig Emulsion und Spaltung erreicht. Das in diesem Ver-

[1]) D. R. P. Nr. 114491.

fahren benützte Reagens wird erhalten durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf eine Lösung von Ölsäure in einem aromatischen Kohlenwasserstoff. Bei Verwendung von Benzol wird ein Produkt erhalten, das von Twitchell als der Zusammensetzung $C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$ entsprechend angesehen wird.

Nach Ablauf des Twitchellschen Patentes wurden fettspaltende Reaktive der gleichen oder ähnlicher Art von verschiedener Seite in den Handel gebracht, unter denen besonders der Pfeilring-Fettspalter der Vereinigten Chemischen Werke, Akt.-Ges., in Charlottenburg und der Kontaktspalter der Firma Sudfeldt & Co., früher in Melle, jetzt in Berlin, zu erwähnen sind. Der erstere ist im wesentlichen mit dem alten Twitchellreaktiv identisch; nur wird an Stelle des zu diesem verwendeten Oleins gehärtete Rizinusölfettsäure in Gegenwart von Naphthalin der Sulfurierung unterworfen. Der Kontaktspalter wird nach einem von G. S. Petroff[1]) patentierten Verfahren durch Sulfurierung gewisser Erdöldestillate erhalten und besteht hauptsächlich aus den durch einen besonderen Reinigungsprozeß von den unsulfurierten Kohlenwasserstoffen abgetrennten Sulfosäuren.

Das fermentative oder enzymatische Fettspaltungsverfahren wurde in die Technik durch Connstein, Hoyer und Wartenberg[2]) eingeführt. Sie gingen bei ihren Arbeiten von der bekannten Tatsache aus, daß beim Zusammenreiben ölhaltiger Pflanzensamen mit Wasser durch Fermentwirkung eine hydrolytische Spaltung der Fette in Glyzerin und freie Fettsäuren erfolgt. Das von den genannten drei Chemikern sehr sorgfältig ausgearbeitete Fettspaltungsverfahren ist den Vereinigten Chemischen Werken, Akt.-Ges., in Charlottenburg patentiert[3]).

Das nach Peter Krebitz[4]) in München als Krebitz-Verfahren bezeichnete Verseifungsverfahren geht auf das alte Spaltungsverfahren mit gelöschtem Kalk zurück, indem zunächst eine Kalkseife hergestellt wird, wodurch das in den Fetten enthaltene Glyzerin in verhältnismäßig reiner Form frei wird. Die vom Glyzerin befreite Kalkseife wird sodann mit Soda zu einer wasserlöslichen Natronseife und Kalziumkarbonat umgesetzt. Das Verfahren ist von seinem Erfinder in technischer Beziehung sehr sorgfältig durchgebildet und findet heute vielfach in Seifenfabriken Verwendung, besonders, weil die durch Umsetzung der Kalkseife mit Soda erhaltenen Kernseifen sehr hell ausfallen.

Als Deite in der Mitte der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts in die Stearinindustrie kam, wurden die Glyzerinwässer noch allgemein in offener Kufe mit indirektem Dampf eingedampft, ein Verfahren, das bei der bekannten Flüchtigkeit des Glyzerins mit Wasserdämpfen mit nennenswerten Verlust verknüpft war. Einen wichtigen Fortschritt bedeuteten die von Léon Droux eingeführten Verdampf-

[1]) D. R. P. Nr. 264785 u. 271433.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, S. 3988 u. 1904, S. 1441.
[3]) D. R. P. Nr. 145413 u. 188429. [4]) D. R. P. Nr. 155108.

apparate. Der von ihm zuerst konstruierte bestand in einem zylinderförmigen Rippenheizkörper von Metall, der in einer länglichen Pfanne, die mit Glyzerin gefüllt war, rotierte. In einer Marseiller Stearinfabrik[1]) sollen sich 12 solcher Apparate befundeu haben, mit denen man täglich mehr als 40000 l verdampfen konnte.

Da der Zylinder des Verdampfers nicht vom Glyzerinwasser bedeckt war, sondern mit seinem oberen Teile aus der Flüssigkeit herausragte und bei der Umdrehung fortwährend ein neuer Teil der Oberfläche von Flüssigkeit benetzt wurde, so brannte die mitgenommene Flüssigkeit auf dem heißen Zylinder fest, was Verluste herbeiführte. Das veranlaßte Droux, den festen Metallzylinder durch eine zylinderförmig gebogene Schlange für indirekten Dampf zu ersetzen, um auf diese Weise die Oberfläche des rotierenden Körpers zu verringern[1]).

Heute werden auch noch in manchen Fabriken die Glyzerinwässer in offenen Gefäßen eingedampft; aber im allgemeinen ist man dazu übergegangen, die Konzentration in Vakuumapparaten vorzunehmen, wodurch der Verlust beim Verdampfen auf ein Minimum reduziert ist. Diese Vakuumapparate unterscheiden sich von den früheren, wie sie in der Industrie allgemein üblich waren und besonders in der Zuckerfabrikation viel gebraucht wurden und noch gebraucht werden, wesentlich dadurch, daß sie nicht aus dem teuren Kupferblech, sondern aus dem wesentlich billigeren Eisenblech hergestellt sind. Man hat Einkörpersysteme und Mehrkörpersysteme, d. h. das Eindampfen wird entweder in ein und demselben Apparat von Anfang bis zu Ende durchgeführt oder es erfolgt in mehreren Apparaten. Die Konzentration wird dann in dem ersten Apparat bis zu einem bestimmten Punkte bewirkt, wonach die Flüssigkeit in einen zweiten Verdampfer gelangt, um dort weiter konzentriert zu werden. Diese Mehrkörperverdampfer finden besonders beim Eindampfen von Unterlaugen Verwendung. Die Unterlauge wird im ersten Apparat bis zum Beginn des Auskristallisierens der Salze, dem sogenannten „Salzpunkt“, konzentriert, um dann zum weiteren Eindampfen in einen zweiten Apparat zu gelangen. Dieser zweite Apparat ist dann mit einem Salzabscheider versehen, in den das auskristallisierte Salz gelangt, ohne daß es nötig ist, den Betrieb zu unterbrechen. Diese Zweikörperapparate haben vor den Einkörperapparaten den großen Vorzug, daß zum Eindampfen in ihnen erheblich weniger Kohlen erforderlich sind. In Amerika begnügt man sich nicht mit Zwei- und Dreikörpersystemen, sondern hat auch Vier- und Fünfkörpersysteme und bezeichnet sie mit single, double, triple, quadruple usw.

Die Verdampfapparate haben einen hohen Grad der Vollkommenheit erlangt. Man baut sie für alle Verhältnisse, für die kleinen Betriebe und für die größten. Man hat Evaporatoren hergestellt

---

[1]) S. die Abbildung in dem Abschn.: „Das Eindampfen der Glyzerinwässer“.

mit einer Leistung von 400 t in 60stündiger Arbeitszeit, was einer Verdampfung von ungefähr 6500 l in der Stunde entspricht.

Fabrikanten solcher Verdampfapparate sind: Peter Dinckels & Sohn, G. m. b. H. in Mainz, Feld & Vorstmann in Bendorf a. Rh., Volkmar Haenig & Co. in Dresden-Heidenau, Friedrich Heckmann in Berlin, Maschinenbau-Aktiengesellschaft Golzern-Grimma in Grimma, C. E. Rost & Co. in Dresden-A., Sudenburger Maschinenfabrik Akt.-Ges. in Sudenburg b. Magdeburg, Wegelin & Hübner, Halle a. S. u. a.

Die Glyzerindestillation mit überhitztem Dampf, wie sie von Wilson und Payne ins Leben gerufen wurde und von Deite in den Fabriken Deutschlands, die Ende der 60er und in den 70er Jahren entstanden, zur Ausführung gelangte, erfolgte unter gewöhnlichem Atmosphärendruck. Eine ganz wesentliche Verbesserung bedeutete die Vakuumdestillation, die, wie schon gesagt, zuerst von F. Armandy 1882 für Glyzerin in Anwendung gekommen ist, da man bei ihr mit geringerer Temperatur destillieren kann, wodurch die Zersetzung des Glyzerins eine wesentlich geringere ist, die Destillate in höherer Konzentration, bei einzelnen Systemen sogar wasserfrei erhalten werden und die Destillation auch bedeutend schneller vor sich geht. Die bedeutendste Verbesserung in der Glyzerindestillation aber hat Jos. van Ruymbeke[1]) gebracht — O. Heller bezeichnet sein Verfahren als das idealste, das er kennt —, indem er den Destillationsdampf nicht mit freiem Feuer erhitzte, sondern durch hochgespannten Wasserdampf des Betriebskessels, und ihn zugleich vor Eintritt in die Destillierblase expandieren läßt. Da der Dampf im Dampfkessel genau kontrolliert werden kann und zwar Tag und Nacht, so hat man die beruhigende Sicherheit, daß eine Temperaturüberschreitung nicht vorkommen kann.

Mehr als 60 Jahre ist das aus den Fetten auf die eine oder andere Weise abgespaltene Glyzerin das einzige Rohmaterial für die Glyzerinfabrikation gewesen. Während des Krieges wurde eine neue Glyzerinquelle erschlossen, die Gewinnung von Glyzerin durch Gärung. Daß bei der alkoholischen Gärung außer Alkohol und Kohlensäure geringe Mengen von Glyzerin und Bernsteinsäure gebildet werden, ist eine längst bekannte Tatsache, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Nebenprodukte der Gärung zu gewinnen. Noch in den letzten Jahren vor Ausbruch des Krieges wurden darauf bezügliche Patente erteilt[2]). Aber selbst wenn diese wirklich zur Ausführung kommen sollten, so ist doch die Menge des auf diese Weise zu gewinnenden Glyzerins so unbedeutend, daß es vom volkswirtschaftlichen Standpunkt kaum in Betracht kommt. Anders verhält es sich mit dem von W. Connstein und K. Lüdecke[3]) gefundenen

[1]) D. R. P. Nr. 86829 v. 27. Juni 1897.
[2]) D. R. P. Nr. 253573 u. D. R. P. Nr. 263354.
[3]) D. R. P. Nr. 298593 v. 13. April 1915 an.

Verfahren, indem es diesen beiden Chemikern gelungen ist, die Gärung so zu leiten, daß sie aus 1 kg Zucker

| | | | |
|---|---|---|---|
| | ca. | 300 g | Alkohol, |
| | „ | 50 g | Azetaldehyd, |
| | „ | 230 g | Glyzerin |
| und | „ | 420 g | Kohlensäure |

gewinnen. Sie erreichen dies dadurch, daß sie die Gärung in einem alkalischen Medium verlaufen lassen. Als besonders geeignet als Zusatz zum Gärungsansatz hat sich das Natriumsulfit gezeigt.

Als Connstein und Lüdecke ihre Laboratoriumsversuche einigermaßen zum Abschluß gebracht hatten und die darauf nachgesuchten deutschen Patente erteilt waren[1]), setzten sie sich mit der Heeresverwaltung in Verbindung, durch die sofort Versuche in halbgroßem Maßstabe angeordnet wurden. Nach deren befriedigenden Durchführung wurde eine eigene Gesellschaft, die Protol[2]) G. m. b. H., ins Leben gerufen, die sich mit der Durchführung des Verfahrens für den Großbetrieb zu beschäftigen hatte. Es wurden Anlagen geschaffen, die bis 400000 kg Glyzerin im Monat von einer einzigen Betriebsstätte liefern konnten. Die Gesamtmenge des nach dem Protolverfahren hergestellten Glyzerins betrug monatlich bis 1100 t. Dabei wurden Gärbottiche von 600 cbm Inhalt verwendet, eine Größe, wie sie in Deutschland niemals zuvor in Gäranlagen benützt wurden.

Ob und in welchem Umfange das Protolverfahren bei normalen Verhältnissen Verwendung finden wird, ist noch nicht sicher zu beurteilen. Es wird dies von den Spiritus- und Zuckerpreisen abhängen. Daß aber in Zeiten der Not auf das Verfahren zurückgegriffen werden wird, unterliegt keinem Zweifel. Wahrscheinlich ist es nicht, daß das Verfahren im Frieden noch weiter zur Ausführung gelangt, weil der Zucker zu teuer sein wird, auch nötig als Lebensmittel gebraucht wird. Auch dürften Stearin- und Seifenfabrikation, sobald wir wieder zu normalen wirtschaftlichen Verhältnissen gekommen sind, genügend Rohglyzerin produzieren, um den Friedensbedarf zu decken[3]).

Auch in Amerika hat man die Gewinnung von Gärungsglyzerin in Angriff genommen[4]). Nach Arbeiten von Eoff, Linder und Beyer wird dazu Saccharomyces ellipsoideus var. Steinberg nach Züchtung in starker Würzelösung verwendet. Die

---

[1]) Dies ist nicht ganz richtig ausgedrückt. Patente, die in irgendwelcher Beziehung zur Landesverteidigung standen, wurden während des Krieges überhaupt nicht erteilt, sondern nur die Patentanmeldungen angenommen, womit der Gegenstand ja vorläufig geschützt war. Die Patente auf das Protolverfahren (D. R. P. Nr. 298593, 298594, 298595 und 298596) wurden den Vereinigten Chemischen Werken, Akt.-Ges., in Charlottenburg erst im Mai 1921 erteilt.

[2]) Protol ist zusammengezogen aus Propantriol.

[3]) Lever Brothers schreiben auffallenderweise in ihrem Jahresbericht für 1919, daß die Herstellung von Glyzerin als Nebenerzeugnis wahrscheinlich in absehbarer Zeit aufhören werde. Daß die Herstellung von Glyzerin aus zuckerhaltigen Rohstoffen einfacher und billiger sei, ist eine gründliche Verkennung der Verhältnisse!

[4]) Amerik. P. Nr. 288398.

Zuckerlösung soll außer Chlorammon 5 % Soda enthalten, die nicht auf einmal zugegeben werden, aber nach Eintritt der vollen Gärung zugesetzt sein soll. Die günstigste Temperatur liegt bei 30—32° C, die beste Konzentration der Zuckerlösung bei 17,5—20 g in 100 ccm. Nach vollendeter Gärung sind 20—25 % des vorhandenen Zuckers in Glyzerin, der Rest in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt. Für Versuche im großen wurde Melasse („black strap“ Porto Rico-Melasse) verwendet. Die Lösung der Melasse entsprach 21,2° Balling bei 25° (D = 1,085), der Gehalt an Zucker 16,85 %. Die vergorene Flüssigkeit enthielt (Maß %) 3,1 Glyzerin, 6,75 Alkohol, 0,86 Zucker, die Alkalität 3,6 g Soda in 100 ccm. Zur Darstellung des Glyzerins wurde die Flüssigkeit (3200 lb) mit 12 Gallonen gesättigter Eisenvitriollösung versetzt, dann bis zum Kochen erhitzt, Kalkmilch im Überschuß zugegeben, $^1/_2$ Stunde gekocht und abgepreßt. Das Filtrat wurde im Vakuum zum Sirup verkocht, der 30—35 % Glyzerin enthielt, und dann destilliert. Aus 3200 lb Flüssigkeit ergaben sich 50 lb Glyzerin, etwa die Hälfte des in der vergorenen Flüssigkeit vorhandenen Glyzerins.

Von den chemischen Verbindungen des Glyzerins haben mehrere, teils medizinische, teils technische Verwendung gefunden. Es sind dies die Glyzerinphosphorsäure, das Glyzerinarsenit, das Azetin, die Chlorhydrine (Monochlorhydrin, Dichlorhydrin und Epichlorhydrin) und vor allem die Salpetersäureester des Glyzerins, namentlich der dreiatomige Salpetersäureester, das Trinitroglyzerin, das gewöhnlich kurz als Nitroglyzerin bezeichnet wird. Es wurde 1847 durch Sobrero entdeckt. Seine Fähigkeit, durch Schlag oder Stoß zu explodieren, wurde 1855 von de Vry erkannt. Seine große Bedeutung und Verwendung in der Sprengtechnik verdankt es aber erst der Einführung des Gurdynamit durch Alfred Nobel 1867, der seit dem Anfang der 60er Jahre eifrig bemüht war, das Nitroglyzerin in die Sprengstoffindustrie einzuführen. Das Gurdynamit wird jetzt einfach als Dynamit bezeichnet.

# I. Die Gewinnung des Glyzerins.

## A. Die Gewinnung des Glyzerins aus Fetten.

### 1. Die Natur der Fette.

**Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften der Fette.** Wie aus der Übersicht über die Entwicklung der Glyzerinfabrikation hervorgeht, sind bis vor wenigen Jahren ausschließlich die Fette die Lieferanten des Materials für die Glyzerinfabrikation gewesen. Um die Prozesse zu verstehen, die diese Glyzeringewinnung ermöglichen, ist es erforderlich, die Natur der Fette, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften näher zu betrachten.

Die Fette, die für die Glyzeringewinnung in Frage kommen, sind Glyzeride, d. h. Glyzerinester der höhern Fettsäure, Verbindungen, die nach dem Vorgange der Salzbildung zwischen Base und Säure aus Glyzerin und Fettsäuren entstanden sind. Das Glyzerin $C_3H_5(OH)_3$ selbst ist ein dreiatomiges Alkohol und ist imstande, drei Radikale von Fettsäuren zu binden. Diese Verbindungen heißen Triglyzeride. Sie entsprechen also der Formel:

$$C_3H_5\begin{cases} OR \\ OR \\ OR, \end{cases}$$

worin R das Säureradikal irgendeiner Fettsäure bedeutet. Nach der Theorie sind auch Mono- und Diglyzeride möglich nach den Formeln:

$$C_3H_5\begin{cases} OR \\ OH \\ OH \end{cases} \text{ und } C_3H_5\begin{cases} OR \\ OR \\ OH. \end{cases}$$

In der Natur scheinen nur Triglyzeride vorzukommen, da Mono- und Diglyzeride nicht in frischen Fetten gefunden werden.

Die Fette werden ihrer Konsistenz nach unterschieden als feste oder Talgarten, halbfeste oder Butter- und Schmalzarten und flüssige oder Öle und Trane. Unter letzteren versteht man verschiedene von Seetieren herstammende flüssige Fette. — Die festen Fette sind sehr leicht schmelzbar und werden unter $100^0$ C flüssig, d. h. ebenfalls zu Ölen, während die Öle bei niederen Temperaturen in feste Fette übergehen. Die Öle erscheinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht dünnflüssig wie Wasser, sondern sind durch eine gewisse Dickflüssigkeit ausgezeichnet, eine Eigenschaft, die besonders bei Verwendung der Öle als Schmiermittel in Betracht kommt. Das dickflüssigste von allen bis jetzt bekannten Ölen ist das Rizinusöl.

Ihrer Abstammung nach werden die Fette unterschieden als Fette tierischen Ursprungs und als Fette pflanzlichen Ursprungs, ein Unterschied, der sich auch auf chemischem Wege feststellen läßt, indem erstere einen geringen Gehalt an Cholesterin, letztere an Phytosterin aufweisen, beides Alkohole der aromatischen Reihe, die isomer sind, aber verschiedene Kristallform und verschiedene Schmelzpunkte besitzen.

Seifentechnisch unterscheidet man die Fette als „Kernfette" und „Leimfette". Unter erstern versteht man die Fette, die einen leicht aussalzbaren Seifenleim geben, bei dem also die Trennung von Kern und Unterlauge durch wenig Salz vor sich geht, während der Seifenleim aus den Leimfetten nur durch große Mengen von Salz getrennt werden kann. Zu letztern gehören vor allem Kokosöl und Palmkernöl, außerdem auch das Dikafett, das, wenn es nur in ausreichender Menge geliefert werden könnte, einen guten Ersatz für Kokosöl und Palmkernöl bilden würde. Auch das Rizinusöl kann man dazu rechnen, während alle sonst in der Seifenfabrikation Verwendung findenden Fette und Öle als Kernfette zu bezeichnen sind.

Werden Öle mit Wasser, dem durch Auflösen von Eiweiß oder Gummi eine schleimige Beschaffenheit, eine größere Dichtigkeit erteilt ist, geschüttelt, so bleiben sie in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendiert, und die Flüssigkeit erhält ein milchartiges Ansehen; sie bildet eine Emulsion.

An der Luft erleiden die meisten Fette allmählich eine Veränderung. Einige Öle gehen in einen festen, durchsichtigen Körper, einen Firnis über — es sind dies die sogenannten trocknenden Öle —, andere in eine dicke, zähe, schmierige Masse von scharfem Geruch und kratzendem Geschmack, sie werden ranzig; es sind dies die nicht trocknenden Öle. Auch manche feste Fette werden ranzig; Palmöl und Kokosöl befinden sich häufig in einem solchen Zustande der Zersetzung, wenn sie zu uns gelangen, nur daß bei ihnen der üble Geruch fehlt.

Während die reinen, unveränderten Fette, mit Ausnahme des Rizinusöls, in kaltem Alkohol fast unlöslich sind, werden die ranzigen darin löslich und reagieren sauer; saure Reaktion bei Fetten rührt, wenn nicht von anhängenden fremden Stoffen, immer von einem Beginn des ranzigen Zustandes her. Im unveränderten reinen Zustande sind die Fette neutral.

Lagern Fette, denen noch Wasser, Saatreste, Fleichreste, Knorpel u. dgl. anhaften, längere Zeit, besonders an freier Luft oder in feuchten Räumen, so gehen sie allmählich in eine Art Gärung über, bei der häufig weitgehende Zersetzungen der Fettsubstanz eintreten. Die Fette spalten sich dabei, ihre Fettsäuren oxydieren sich zum Teil zu Oxyfettsäure und das abgespaltene Glyzerin wird von den Fermenten dieser unreinen Fette zersetzt, aufgebraucht, da Glyzerin in ranzigen Fetten weder als solches noch, der vorhanden gewesenen Menge nach, in Form von Mono- oder Diglyzerid zu finden ist. Während die Fette bei der Spaltung unter normalen Verhältnissen nahezu ausschließlich Fettsäuren und Glyzerin als Spaltungsprodukte ergeben, haben die in der Kriegszeit zur Verfügung gestandenen schlechten Fette nicht mehr ausschließlich Glyzerin geliefert, eine Erscheinung, die sich bei Herstellung von Dynamitglyzerin recht unangenehm bemerkbar gemacht hat. Rohglyzerine, die nachweislich aus Abfall- und Rückstandsfetten gewonnen waren, ergaben bei der normalen Destillation Produkte, deren spezifische Gewichte auffallend niedrig waren, während durch die Analyse nach der Bichromatmethode ein Oxydationswert von $100^0/_0$ und darüber, auf Glyzerin berechnet, festgestellt wurde. Bei Versuchen im Laboratorium von Henkel & Co. in Düsseldorf[1]), die Ursache dieser Erscheinung festzustellen, wurde bei mehrfacher Fraktionierung im Vakuum eine Fraktion gewonnen, die bei 25 mm Überdruck bei 120—125° C überging, während Glyzerin unter diesen Bedingungen bei 175° C destilliert. Bei 760 mm Druck destilliert das Produkt bei ca. 210° C. Das spezifische Gewicht dieser Fraktion betrug 1,057, während Dynamitglyzerin ein spezifisches Gewicht von 1,262 aufweist. Die Vis-

[1]) Seifenfabrikant 1916, S. 769.

kosität des Produkts war etwa die eines 28 grädigen Rohglyzerins. Die Analyse mit Bichromat ergab einen Oxydationswert von 120%, auf Glyzerin berechnet. Dieser niedrig siedende Anteil des Glyzerins war in bedeutender Menge im sog. Süßwasser, d. h. dem dünnen, wässerigen Anteil des Destillats enthalten. Diese dünnen Destillate lassen sich im Vakuum nicht weiter als bis auf ca. 20° B eindampfen. Durch vorsichtige fraktionierte Destillation im Vakuum ergaben diese Süßwasserglyzerine ca. 35% solcher niedrig siedenden Anteile. Es handelt sich hierbei um Trimethylenglykol $[C_3H_6(OH)_2]$, eine Verunreinigung des Glyzerins, die von den Glyzerintechnikern in Amerika schon lange gekannt und gefürchtet ist, in Deutschland aber vor dem Kriege wenig oder gar nicht in die Erscheinung getreten zu sein scheint. Das Trimethylenglykol findet sich besonders in Glyzerin aus Abfallfetten, aus Seifenunterlaugen, aber auch häufig in solchen aus Tranen und im Gärungsglyzerin.

## Die Fettsäuren.

Die in den natürlichen Fetten enthaltenen Fettsäuren lassen sich nach ihrer Zusammensetzung in drei Gruppen einteilen: 1. von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_2$, die man als nicht hydroxylierte, einbasische, gesättigte Säuren der Essigsäurereihe bezeichnet, 2. von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$, die man als nicht hydroxylierte, einbasische, ungesättigte Säuren der Ölsäure-, Linolsäure-, Linolensäure- und Clupanodonsäurereihe bezeichnet und die, den obigen Summenformeln entsprechend, ein, zwei, drei und vier doppelte Bindungen besitzen, 3. von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_3$, die man als hydroxylierte, einbasische, ungesättigte Säuren der Rizinusölsäure bezeichnet.

Aus der Essigsäurereihe kommen in den Fetten vor: Buttersäure $(C_4H_8O_2)$, Capronsäure $(C_6H_{12}O_2)$, Caprylsäure $(C_8H_{16}O_2)$, Caprinsäure $(C_{10}H_{20}O_2)$, Laurinsäure $(C_{12}H_{24}O_2)$, Myristinsäure $(C_{14}H_{28}O_2)$, Palmitinsäure $(C_{16}H_{32}O_2)$, Stearinsäure $(C_{18}H_{36}O_2)$, Arachinsäure $(C_{20}H_{40}O_2)$, Behensäure $(C_{22}H_{44}O_2)$ und Cerotinsäure $(C_{26}H_{52}O_2)$. Die zuerst genannten vier Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, mit Ausnahme der Buttersäure ölartig, und hinterlassen auf Papier zum Teil verschwindende Fettflecke. Sie besitzen einen unangenehm ranzigen oder schweißigen Geruch, lassen sich unzersetzt destillieren, gehen beim Kochen mit Wasser, obgleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen über und werden deshalb als flüchtige Fettsäuren bezeichnet. Für die Technik sind diese nicht von Bedeutung, da sie in den Fetten nur in geringen Mengen vorkommen. Die übrigen oben genannten Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruchlos, hinterlassen auf Papier nicht wieder verschwindende Fettflecke und lassen sich nur im luftleeren Raum oder mit überhitztem Wasserdampf (abgesehen von der Laurinsäure, die noch mit gewöhnlichem Wasserdampf übergeht) unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten

in Kristallen ausscheiden, leicht löslich in Äther. Ihre Lösungen röten Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich und brennen mit rußender Flamme.

Aus der Ölsäurereihe kommen in den Fetten vor: Hypogäasäure ($C_{16}H_{30}O_2$), die ihr isomere Physetölsäure ($C_{16}H_{30}O_2$), Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), die ihr isomere Rapinsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) und Eruca- oder Brassicasäure ($C_{22}H_{42}O_2$). Diese Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur teils fest, teils flüssig, sämtlich aber bei wenig erhöhter Temperatur schmelzbar. In Alkohol sind sie viel leichter löslich als die Glieder der Essigsäurereihe mit gleicher Kohlenstoffzahl. Sie gehören zu den ungesättigten Säuren und haben infolgedessen die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff, Chlor, Brom und Jod, und zwar je zwei Atome, aufzunehmen, wobei sie in die Säuren der Essigsäurereihe oder deren Substitutionsprodukte übergehen.

Die Linolsäure ($C_{18}H_{32}O_2$), die Linolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$) und die Isolinolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$) bilden die flüssigen Fettsäuren des Leinöls, die von Hazura als ein Gemisch dieser drei Säuren erkannt wurde. Sie besitzen die Fähigkeit, an der Luft leicht Sauerstoff aufzunehmen und in feste, unlösliche Körper überzugehen, weshalb sie als „trocknende Säuren" bezeichnet werden.

Die Clupanodonsäure ($C_{18}H_{28}O_2$) wurde von Tsujionoto im Sardinentran aufgefunden und gilt als der Hauptträger des eigentümlichen Trangeruchs.

Unter den Gliedern der Rizinusölsäurereihe ist die Rizinusölsäure ($C_{18}H_{34}O_3$), auch Rizinolsäure genannt, zu erwähnen. Sie bildet bei 15° C ein dickes Öl. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig und in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich.

## Das Glyzerin.

Das reine Glyzerin ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süßschmeckende, sich schlüpfrig anfühlende Flüssigkeit von sirupartiger Konsistenz. Die Angaben über das spezifische Gewicht stimmen nicht genau untereinander überein, was seinen Grund darin hat, daß das Glyzerin sehr hygroskopisch ist und sehr schwer von den letzten Anteilen Wasser befreit werden kann. Es ist bei 15° C nach Chevreul 1,27, nach Pelouze 1,28, nach Mendelejeff 1,26385, bezogen auf Wasser von 0° oder 1,26468, bezogen auf Wasser von 15° C. Glyzerin zieht begierig Wasser an. Diesem Zustande ist es zuzuschreiben, daß es, auf die Schleimhäute gebracht, das Gefühl der Wärme erzeugt. Seine Wasseranziehungskraft ist so groß, daß es an der Luft ungefähr 50% seines Gewichts an Wasser aufnimmt.

Das Glyzerin ist, wie wir bereits gesehen haben, ein Bestandteil aller Fette und fetten Öle. Es bildet sich ferner in geringer Menge bei der Gärung von Kohlehydraten, und sowohl Pasteur[1]) wie auch Neßler[2]) und J. J. Pohl[3]) haben es als regelmäßigen Bestandteil

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 106, S. 338.
[2]) Der Wein, seine Bestandteile und Behandlung. Chemnitz 1865, S. 26.
[3]) Chem.-techn. Untersuchungen österreichischer Weine, Wien 1864.

des Weins gefunden. Synthetisch läßt es sich nach Friedel und Silva[1]) in folgender Weise herstellen: Azeton wird durch Reduktion in Isopropylalkohol übergeführt und aus diesem durch Wasserentziehung Propylen dargestellt. Letzteres wird durch Addition von Chlor in Propylendichlorid übergeführt. Dieses addiert beim Behandeln mit Chlorjod noch ein Atom Chlor und geht in Trichlorhydrin über, das durch Erhitzen mit Wasser auf 160° C Glyzerin liefert. Da das Azeton aus Essigsäure und diese aus ihren Elementen hergestellt werden kann, so läßt sich das Glyzerin vollständig synthetisch aufbauen.

Das Glyzerin zeigt wenig Neigung zu kristallisieren, schreitet aber doch, wie wir gesehen haben, zuweilen zur Kristallisation; welche Umstände es dazu veranlassen, ist bis heute nicht festgestellt.

Die Glyzerinkristalle gehören nach Victor von Lang[2]) dem rhombischen System an. Da sie an der Luft mit äußerster Begierde Wasser anziehen und dabei sich abrunden, so sind ihre Winkel nicht mit aller Sicherheit meßbar. Ihr Schmelzpunkt wird außerordentlich verschieden angegeben. Während Sarg und Nitsche ihn zu 20° C fanden, bestimmte ihn Henninger zu 17° C, Armstrong zu 15,5° C und Darmstädter zu 10° C. Werden die Kristalle während des Schmelzens abgekühlt, so kristallisieren sie wieder, solange noch ein Rest von festem Glyzerin vorhanden ist. Reines Glyzerin hat man sehr hohen Kältegraden ausgesetzt, ohne daß es erstarrt ist. Erst bei 40° C ist es in eine starre Masse übergegangen.

Zu den so verschiedenen Schmelzpunktbestimmungen der Glyzerinkristalle bemerkt C. Kraut[3]): „Berücksichtigt man, daß Glyzerin ein hyproskopischer Körper ist, daß sehr kleine Mengen Wasser sehr große Mengen Glyzerin lösen, und endlich, daß Glyzerin, indem es schmilzt oder sich auflöst, sehr viel Wärme absorbiert, so erhellt, daß eine wahre Kältemischung entstehen muß, indem die wasserhaltige Schicht, welche die an der Luft abgeschleuderten oder gar nur abgepreßten Kristalle bekleidet, lösend auf das darunter liegende gute Glyzerin einwirkt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß sämtliche Angaben den Schmelzpunkt zu niedrig angeben.

**Glyzerin und Wasser.** Glyzerin ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Dabei tritt eine Volumverminderung unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung ein. Die größte Temperaturerhöhung findet nach Gerlach[4]) beim Vermischen von 58 Gewichtsteilen Glyzerin mit 32 Teilen Wasser statt und beträgt 5°, die größte Kontraktion 1,1 %.

Über die spezifischen Gewichte wässeriger Lösungen von chemisch reinem Glyzerin sind verschiedene Tabellen aufgestellt. Als eine der zuverlässigsten gilt die von Gerlach. Siehe Abschnitt „Die Untersuchung des Glyzerins".

---

[1]) Bul. Soc. chim. **20**, S. 98.

[2]) Wien. Akadem. Ber. **69** (2), S. 814.

[3]) Amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873, Bd. 3, S. 506. Braunschweig 1877.

[4]) Lewkowitsch, Chem Technolog. u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse, Bd. 1, S. 146, Braunschweig 1905.

Nach Gerlach beträgt die Dichte von 100prozentigem Glyzerin bei 15° C 1,2653. Die Pharmakopöen der verschiedenen Länder schreiben Glyzerin mit verschiedenem Wassergehalt vor. Das Arzneibuch für das Deutsche Reich verlangt ein chemisch reines Glyzerin vom spez. Gew. von 1,225 bis 1,235, was einem Gehalt von 84 bis 87% entspricht, die österreichische Pharmakopöe hat ein Glyzerin von 1,25 spez. Gew. mit einem Glyzeringehalt von 93%, die britische von 1,26 spez. Gew. mit einem Gehalt von 98%, die französische vom spez. Gew. von 1,242 mit 90%, die schweizerische mit einem spez. Gew. von 1,230 bis 1,235 mit 85 bis 87%, die Vereinigte-Staaten-Pharmakopöe verlangt ein Glyzerin mit einem höheren spez. Gew. als 1,25 und einem höheren Gehalt an Glyzerin als 95%. Die sämtlichen spezifischen Gewichte gelten für eine Temperatur von 15° C.

**Lichtbrechungsvermögen wässeriger Glyzerinlösungen.** Der Prozentgehalt eines Glyzerins in einer Probe kann auch rasch und genau mit Hilfe eines Refraktometers bestimmt werden. Die Tabelle von Skalweit ist mit Hilfe eines Abbéschen Refraktometers gefunden worden. Mit Hilfe dieser Tabelle[1]) kann der Prozentgehalt des Glyzerins in einer Probe mit einer Genauigkeit von 0,5% bestimmt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die für die Brechungsexponenten gegebenen Zahlen nur für die genannten Temperaturen Gültigkeit haben.

**Dampfspannungen wässeriger Glyzerinlösungen.** Gerlach[2]) hat ein „Vaporimeter" konstruiert, mit dem man die Dampfspannung wässeriger Glyzerinlösungen leicht bestimmen kann, und eine Tabelle[3]) dazu entworfen, welche die den Dampfspannungen entsprechenden Glyzeringehalte angibt.

**Die Viskosität der Glyzerinlösungen.** Die Beschaffenheit destillierter Glyzerine wird gewöhnlich entweder nach dem „Nobel Test" oder nach der Pharmakopöevorschrift des betreffenden Landes geprüft und beurteilt. Die in diesen verschiedenen Vorschriften gewählten Reaktionen, sowohl in der Art, als auch in der Intensität, sagen uns schon, daß wir einem absolut chemisch reinen Glyzerin nur nahe kommen, es aber nicht erreichen. Dort, wo die chemischen Anforderungen der Pharmakopöevorschrift erreicht werden, können immer noch physikalische Prüfungen, wie Viskosität und das Lichtbrechungsvermögen, gegen die völlige Reinheit des Glyzerins sprechen.

Die Firma Georg Schicht A. G. befaßte sich im Jahre 1919 damit, aus dem nach dem Kriege vorhandenen Gärungsglyzerin, das früher auf Dynamitglyzerin verarbeitet wurde, chemisch reine Pharmakopöeware herzustellen. Bei der analytischen Kontrolle des angewandten Reinigungsverfahrens benutzte J. Kellner[4]) zum erstenmal Viskositätsmessungen, für die er das Englersche Viskosimeter verwendete. Zur Erforschung solcher Viskositätsunterschiede war gerade das

---

[1]) Siehe S. 372.
[2]) Chem. Ind. 7, S. 277.
[3]) Siehe S. 378.
[4]) Zeitschr. der Deutsch. Öl- u. Fettindustrie 1920, S. 677.

Gärungsglyzerin wie geschaffen, das durch Vergärung von Zucker hergestellt wird. Da bei dieser Gärung außer Glyzerin, Alkohol, Aldehyd, Kohlensäure noch eine kleine Welt von organischen Stoffen gezeugt wird, so war dieses Rohglyzerin nicht nur reich an Salzen, sondern auch reich an organischen Verbindungen, zum Teil flüchtiger Natur. Auffallend war und blieb die hohe Viskosität dieses Gärungsglyzerins. Die Destillate des Gärungsglyzerins wurden zwar für die Dynamitglyzerinherstellung angenommen, da ja eine bessere Veredlung nicht bekannt war; doch hörte man anfänglich seitens der Dynamitfabriken Klagen über schlechte Ausbeuten und mindere Beschaffenheit der Endprodukte aus solchem Glyzerin. Eine Redestillation hatte keinen dem Kostenaufwande entsprechenden Einfluß auf die Beschaffenheit des Dynamitglyzerins. Man leitete daher später die Gärung so, daß Nebengärungen möglichst ausgeschaltet wurden, und gelangte dadurch zu einem Destillate, das die Dynamitfabriken befriedigte.

Ein solches Destillat war auch das Ausgangsmaterial für das von der genannten Akt.-Ges. hergestellte chemisch reine Pharmakopöeglyzerin. Zunächst wurde die Viskosität dieses Destillates bei 26° C auf Wasser von 26° C gemessen und bei einem spezifischen Gewichte von 1,2400 bei 15° C mit 35,5 Engler-Graden festgestellt. Die Temperatur von 26° C wurde gewählt, da es die Zimmertemperatur des Raumes war, in dem die Viskositäten festgestellt wurden. Ausgeführt wurden sie mit ungefähr 100 g Glyzerin bzw. Wasser. Nach weitererer Veredlung stellte Kellner bei demselben spezifischen Gewichte nur 16,75 Engler-Grade fest, also eine Abnahme von 18,75 Engler-Grade. Er verbesserte fortgesetzt die Beschaffenheit des Glyzerindestillats und kam bis auf 15,5 Engler-Grade herunter bei demselben spezifischen Gewichte von 1,2400 bei 15° C. Der in die 0,001% gehende Aschengehalt bei Destillatglyzerinen ist nicht von solchem Einfluß auf die Viskosität, daß man ihn beachten müßte. Kellner konstruierte eine Tabelle[1]), in der er die spezifischen Gewichte den Viskositätsgraden eines guten chemisch reinen Glyzerins gegenüberstellte.

**Verhalten von Glyzerin und Glyzerinlösungen beim Erhitzen.** Reines Glyzerin siedet unter gewöhnlichem Druck bei 290° C unter geringer Zersetzung, unter 50 mm Druck bei 210° C und unter einem Drucke von 12,5 mm bei 179,5° C. Im Vakuum destilliert es unverändert. — Wird Glyzerin langsam in einer Schale auf 150 bis 160° C erhitzt, so verdampft reines Glyzerin, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei 150° C fängt es mit blauer Flamme an zu brennen, ohne Geruch zu verbreiten; wird es jedoch rasch auf Siedetemperatur erhitzt, so kommt es zur Entwicklung von Akroleïn und es liefert gleichzeitig einen Rückstand von Polyglyzerinen. — Bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtet sich Glyzerin nicht; beim Siedepunkt des Wassers können jedoch schon merkbare Spuren entweichen. Beim Erwärmen von Glyzerin in offener Schale auf dem Wasserbade

[1]) Siehe S. 375.

tritt ein geringer Verlust ein. Die Größe des Verlustes hängt nach Clausnitzer[1]) ab von der Form der Schale, ob tief oder flach, von der Größe der Oberfläche und der Schnelligkeit, mit der die auf der Oberfläche ziehende Luft erneuert wird.

Eine verdünnte Lösung von Glyzerin läßt sich nach Hehner[2]) ohne Verlust bis zu einer Konzentration von ungefähr 70 % eindampfen. Setzt man das Verdampfen weiter fort, so verflüchtigt sich Glyzerin mit den Wasserdämpfen.

Seine spezifische Wärme beträgt bei 15—20° C 0,576, von 50proz. Glyzerin 0,813 und von 11,2proz. 0,956.

**Das Verdünnen stärkerer Glyzerinlösungen.** Das Verdünnen von stärkeren Glyzerinlösungen mit destilliertem Wasser, das in der Technik und den Apotheken öfter erforderlich wird, erfolgt meist empirisch, indem dem zu verdünnenden Glyzerin portionsweise Wasser zugesetzt wird, bis es die gewünschte Stärke erreicht hat, wobei es leicht vorkommen kann, daß der Verdünnungspunkt, namentlich wenn kleinere Glyzerinmengen hergestellt werden sollen, überschritten wird. Paul Verbeck[3]) empfiehlt deshalb Glyzerin und Wasser vorher zu berechnen und dann die berechneten Gewichte oder Volumprozente miteinander zu vermischen.

Das Gewicht des Verdünnungswassers, ausgedrückt in Prozenten vom Gewicht des zu verdünnenden Glyzerins, ergibt sich aus der Formel:

$$x = 100 \frac{a - b}{b},$$

wenn a die Gewichtsprozente Glyzerin im Ausgangsmaterial bedeuten und das verdünnte Produkt b Gewichtsprozente Glyzerin enthalten soll. Aus einem Produkt mit 99,0 % Glyzeringehalt soll z. B. eine 91,0 proz. Ware hergestellt werden, so ist a = 99,0, b = 91,0, folglich:

$$x = 100 \cdot \frac{99{,}0 - 91{,}0}{91{,}0} = 8{,}79,$$

d. h. 100 Gewichtsteile des Ausgangsmaterials müssen mit 8,79 Teilen Wasser verdünnt werden.

Für Berechnung nach Volumprozenten bekommen wir die Formel:

$$y = 100 \cdot \frac{a - b}{b} \cdot D_{\frac{t}{t}}.$$

Es sei indes a = 99,0, b = 91,0, also $100 \cdot \frac{a - b}{b} = 8{,}79$, dann ist nach der Gerlachschen Tabelle $D_{\frac{20}{20}} = 1{,}2504$, y = 11,08, d. h. 100 Volumteile des Ausgangsmaterials müssen mit 11,08 Volumenteile Wasser verdünnt werden.

---

[1]) Z. f. anal. Chem. **20**, S. 65.
[2]) Analyst 1887, S. 65.
[3]) Seifens.-Ztg. 1921, S. 6 5.

Verbeck[1]) hat nachstehende Tabelle berechnet, die für die Glyzerine mit 86,5, 91,0 und 98,5 % Gehalt die zur Verdünnung erforderliche Menge Wasser abzulesen gestattet.

| Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | | | | Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 86,5 | 91,0 | 95,0 | 98,5 | | 86,5 | 91,0 | 95,0 |
| | kg Wasser | | | | | kg Wasser | | |
| 100 | 15,61 | 9,89 | 5,26 | 1,52 | 97,5 | 12,72 | 7,14 | 2,63 |
| 99,9 | 15,49 | 9,78 | 5,16 | 1,42 | 97,4 | 12,60 | 7,03 | 2,53 |
| 99,8 | 15,38 | 9,67 | 5,05 | 1,32 | 97,3 | 12,49 | 6,92 | 2,42 |
| 99,7 | 15,26 | 9,56 | 4,95 | 1,22 | 97,2 | 12,37 | 6,81 | 2,32 |
| 99,6 | 15,14 | 9,45 | 4,84 | 1,12 | 97,1 | 12,25 | 6,70 | 2,21 |
| 99,5 | 15,03 | 9,34 | 4,74 | 1,02 | 97,0 | 12,14 | 6,59 | 2,11 |
| 99,4 | 14,91 | 9,23 | 4,63 | 0,91 | 96,9 | 12,02 | 6,48 | 2,00 |
| 99,3 | 14,80 | 9,12 | 4,53 | 0,81 | 96,8 | 11,90 | 6,37 | 1,89 |
| 99,2 | 14,68 | 9,01 | 4,42 | 0,71 | 96,7 | 11,79 | 6,26 | 1,79 |
| 99,1 | 14,57 | 8,90 | 4,32 | 0,61 | 96,6 | 11,68 | 6,15 | 1,68 |
| 99,0 | 14,45 | 8,79 | 4,21 | 0,51 | 96,5 | 11,57 | 6,04 | 1,58 |
| 98,9 | 14,34 | 8,68 | 4,11 | 0,41 | 96,4 | 11,45 | 5,93 | 1,47 |
| 98,8 | 14,22 | 8,57 | 4,00 | 0,30 | 96,3 | 11,33 | 5,82 | 1,37 |
| 98,7 | 14,10 | 8,46 | 3,89 | 0,20 | 96,2 | 11,21 | 5,71 | 1,26 |
| 98,6 | 13,99 | 8,35 | 3,79 | 0,10 | 96,1 | 11,10 | 5,60 | 1,16 |
| 98,5 | 13,87 | 8,24 | 3,68 | 0 | 96,0 | 10,98 | 5,49 | 1,05 |
| 98,4 | 13,76 | 8,13 | 3,58 | | 95,9 | 10,87 | 5,38 | 0,95 |
| 98,3 | 13,64 | 8,02 | 3,47 | | 95,8 | 10,75 | 5,27 | 0,84 |
| 98,2 | 13,53 | 7,91 | 3,37 | | 95,7 | 10,64 | 5,16 | 0,74 |
| 98,1 | 13,41 | 7.80 | 3,26 | | 95,6 | 10,52 | 5,06 | 0,63 |
| 98,0 | 13,29 | 7,69 | 3,16 | | 95,5 | 10,40 | 4,95 | 0,53 |
| 97,9 | 13,18 | 7,58 | 3,15 | | 95,4 | 10,29 | 4,84 | 0,42 |
| 97,8 | 13,06 | 7,47 | 2,95 | | 95,3 | 10,17 | 4,73 | 0,32 |
| 97,7 | 12,94 | 7,36 | 2,84 | | 95,2 | 10,06 | 4,62 | 0,21 |
| 97,6 | 12,83 | 7,25 | 2,74 | | 95,1 | 9,94 | 4,51 | 0,11 |
| | | | | | 95,0 | 9,83 | 4,40 | 0 |

| Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | | Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | | Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 86,5 | 91,0 | | 86,5 | 91,0 | | 86,5 | 91,0 |
| | kg Wasser | | | kg Wasser | | | kg Wasser | |
| 94,9 | 9,71 | 4,29 | 94,1 | 8,79 | 3,41 | 7,86 | 93,3 | 2,53 |
| 94,8 | 9,60 | 4,18 | 94,0 | 8,67 | 3,30 | 7,75 | 93,2 | 2,42 |
| 94,7 | 9,48 | 4,07 | 93,9 | 8,55 | 3.19 | 7,63 | 93,1 | 2,31 |
| 94,6 | 9,36 | 3,96 | 93,8 | 8,44 | 3,08 | 7,51 | 93,0 | 2,20 |
| 94,5 | 9,25 | 3,85 | 93,7 | 8,32 | 2,97 | 7.40 | 92,9 | 2,09 |
| 94,4 | 9,13 | 3,74 | 93,6 | 8,21 | 2,86 | 7,28 | 92,8 | 1,98 |
| 94,3 | 9,02 | 3,63 | 93,5 | 8,09 | 2,75 | 7,17 | 92,7 | 1,87 |
| 94,2 | 8,90 | 3,52 | 93,4 | 7,98 | 2,64 | 7,07 | 92,6 | 1,76 |

[1]) Seifensieder-Ztg. 1921.

| Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | | Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | | Zu verdünnendes Glyzerin (100 kg) | Glyzeringehalt des gewünschten Glyzerins | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 86,5 | 91,0 | | 86,5 | 91,0 | | 86,5 | 91,0 |
| | kg Wasser | | | kg Wasser | | | kg Wasser | |
| 92,5 | 6,94 | 1,65 | 90,4 | 4,51 | | 88,4 | 2,20 | |
| 92,4 | 6,82 | 1,54 | 90,3 | 4,39 | | 88,3 | 2,08 | |
| 92,3 | 6,71 | 1,43 | 90,2 | 4,28 | | 88,2 | 1,97 | |
| 92,2 | 6,59 | 1,32 | 90,1 | 4,16 | | 88,1 | 1,85 | |
| 92,1 | 6,47 | 1,21 | 90,0 | 4,05 | | 88,0 | 1,73 | |
| 92,0 | 6,36 | 1,10 | 89,9 | 3,93 | | 87,9 | 1,62 | |
| 91,9 | 6,24 | 0,99 | 89,8 | 3,82 | | 87,8 | 1,50 | |
| 91,8 | 6,13 | 0,89 | 89,7 | 3,70 | | 87,7 | 1,39 | |
| 91,7 | 6,01 | 0,77 | 89,6 | 3,58 | | 87,6 | 1,27 | |
| 91,6 | 5,90 | 0,66 | 89,5 | 3,47 | | 87,5 | 1,16 | |
| 91,5 | 5,78 | 0,55 | 89,4 | 3,35 | | 87,4 | 1,04 | |
| 91,4 | 5,66 | 0,44 | 89,3 | 3,24 | | 87,3 | 0,92 | |
| 91,3 | 5,55 | 0,33 | 89,2 | 3,12 | | 87,2 | 0,81 | |
| 91,2 | 5,43 | 0,22 | 89,1 | 3,01 | | 87,1 | 0,69 | |
| 91,1 | 5,32 | 0,11 | 89,0 | 2,89 | | 87,0 | 0,58 | |
| 91,0 | 5,20 | 0,0 | 88,9 | 2,77 | | 86,9 | 0,46 | |
| 90,9 | 5,09 | | 88,8 | 2,66 | | 86,8 | 0,35 | |
| 90,8 | 4,97 | | 88,7 | 2,54 | | 86,7 | 0,23 | |
| 90,7 | 4,86 | | 88,6 | 2,43 | | 86,6 | 0,12 | |
| 90,6 | 4,74 | | 88,5 | 2,31 | | 86,5 | 0 | |
| 90,5 | 4,62 | | | | | | | |

**Das Gefrieren von wässerigen Glyzerinlösungen.** Über das Gefrieren von wasserhaltigem Glyzerin sind mehrfach Beobachtungen angestellt, z. B. von Fabian[1]). Er hat gefunden, daß Glyzerinlösungen vom spezifischen Gewicht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,024 | gefrieren bei — 1° R, | | |
| 1,051 | „ „ — 2° „ | 1,159 | noch nicht gefrieren bei — 28° R |
| 1,075 | „ „ — 5° „ | 1,179 | |
| 1,105 | „ „ — 14° „ | 1,204 | |
| 1,117 | „ „ — 21° „ | 1,232 | |
| 1,127 | „ „ — 25 bis — 27° R | 1,241 | |

Ferner ermittelte Bolley folgende Gefrierpunkte von wässerigen Glyzerinlösungen:

| Gew. % Glyzerin | Spez. Gew. | Gefrierpunkt |
|---|---|---|
| 10 | 1,0245 | — 1,0° C |
| 20 | 1,0498 | — 2,5° „ |
| 30 | 1,0771 | — 6,2° „ |
| 40 | 1,1045 | — 17,2° „ |
| 45 | 1,1183 | — 26,2° „ |
| 50 | 1,1320 | — 32,0° „ |
| 60 | 1,1582 | unter — 35,0° „ |

[1]) Dingl. pol. J. **155**, S. 245.

**Verhalten des Glyzerins zu verschiedenen Lösungsmitteln.** Glyzerin ist auch in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar, auch leicht löslich in einem Gemisch von Alkohol und Äther, schwer aber in Äther allein. 1 Teil Glyzerin vom spez. Gew. 1,23 braucht ungefähr 500 Teile Äther zur Lösung. Es ist daher nicht möglich, Glyzerin aus seiner wässerigen Lösung mit Äther auszuziehen. 9 Teile Glyzerin lösen sich in 100 Teilen Äthylazetat. Es ist unlöslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich auch in Fetten und Ölen[1]. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Glyzerin zu Glyzerinschwefelsäure, die beim Kochen mit verdünnter Säure in Glyzerin und Wasser zerlegt wird.

**Lösungsvermögen des Glyzerins.** Glyzerin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für viele Stoffe. Nach Klewer[2] lösen 100 Teile Glyzerin:

98 Teile Kristallsoda,
60 „ Borax,
50 „ Chlorzink,
40 „ Alaun,
40 „ Jodkalium,
30 Teile Kupfervitriol,
25 „ Eisenvitriol,
25 „ Bromkali,
20 „ Bleiazetat,
20 „ Ammoniumkarbonat,
20 „ Arsenige Säure,
20 Teile Ammoniumchlorid.
20 „ Chlorbaryum,
10 „ Kupferazetat,
8 „ Natriumkarbonat,
7,5 „ Quecksilberchlorid.

**Glyzerate.** Glyzerin löst kaustische Alkalien, alkalische Erden und Bleioxyd unter Bildung von Glyzeraten. Kalk, Strontian und Baryt werden aus solchen Lösungen durch Kohlensäure fast vollständig gefällt, so daß nur eine geringe Menge der Erden in Lösung bleibt. In Gegenwart von kaustischen Alkalien löst Glyzerin auch Eisenoxyd, Kupferoxyd und Wismutoxyd auf. Diese Oxyde werden nach Bullnheiner[3] nicht zu Metallen reduziert, sondern höchstens in die niedrigeren Oxyde übergeführt; dagegen werden die Oxyde des Silbers, Goldes, Quecksilbers, Rhodiums, Palladiums und Platins beim Erhitzen mit alkalischer Glyzerinlösung zu Metallen reduziert. Die folgenden Glyzerate sind in reinem Zustand dargestellt:

Mononatriumglyzerat ($NaC_3H_7O_3$) bildet sich beim Erwärmen von Natriumalkoholat mit Glyzerin. Der dabei entstehende Niederschlag besteht aus rhombischen Kristallen von der Formel $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$. Die Kristalle sind äußerst zerfließlich. Beim Erhitzen auf 100° C entweicht der Kristallalkohol und läßt Mononatriumglyzerat als ein weißes, stark hygroskopisches Pulver zurück, das durch die geringsten Spuren von Wasser in Glyzerin und kaustische Soda zerlegt wird. Wird bei der Darstellung von Mononatriumglyzerat Natriummethylat statt Natriumalkoholat benutzt, so hat die entstehende Verbindung die Formel: $NaC_3H_7O_3 + CH_4O$.

---

[1] Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. 1, S. 147, Braunschweig 1905.

[2] Bull. Soc. chim. **18**, S. 372.

[3] Forschungsber. über Lebensmittel 1897, S. 12 und 31.

Dinatriumglyzerat ($Na_2C_3H_6O_3$) wird durch Verreiben der Kristalle des Mononatriumglyzerats mit 1 Mol. Natriumalkoholat unter absolutem Alkohol und darauf folgendem Kochen des Gemisches während einiger Stunden erhalten.

Die Kaliumglyzerate entsprechen vollständig den Natriumverbindungen.

Kalziumglyzerat ($Ca.C_3H_6O_3$) ist ein kristallinisches Pulver. Es wird durch Erwärmen von 14 Teilen Kalziumoxyd mit 23 Teilen wasserfreiem Glyzerin auf $100^0$ C und Abkühlen des Gemisches, sobald eine heftige Reaktion eintritt, gewonnen. Durch Wasser wird die Verbindung in Kalziumoxyd und Glyzerin zerlegt.

Baryumglyzerat ($BaC_3H_6O_3$) ist ein zerfließliches Pulver. Es wird durch Erwärmen von 67,1 Teilen wasserfreien Glyzerins mit 100 Teilen Baryt auf $70^0$ C dargestellt. Durch heißes Wasser wird die Verbindung rasch in Glyzerin und Baryt zersetzt. Kaltes Wasser wirkt nur langsam darauf ein.

Monoplumboglyzerat ($PbC_3H_6O_3$) wird durch Eintragen von 500 g Bleihydroxyd (erhalten durch Eingießen einer warmen Lösung von Bleinitrat in einen großen Überschuß erwärmter Ammoniaklösung und Trocknen des Niederschlags auf dem Wasserbade) in 1000 g siedendes 85 proz. Glyzerin unter fortwährendem Umrühren gewonnen. Die Masse wird auf $0^0$ abgekühlt, wonach bei $0^0$ 2500 ccm Alkohol zugesetzt werden. Das so dargestellte Monoplumboglyzerat enthält noch ein wenig Salpetersäure und hat wahrscheinlich die folgende Zusammensetzung: $2\ PbC_3H_5O_3$, $PbNO_3 + Pb(OH).NO_3$.

Ein von Salpetersäure freies Produkt wird nach Morawski[1]) wie folgt erhalten: Man löst 22 g Bleinitrat in 250 ccm Wasser, setzt 20 g Glyzerin zu, erhitzt und gießt in die siedende Lösung eine konzentrierte Lösung von 15 g Kalihydrat. Ein leichter Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat kristallisieren gelassen. Nach einigen Tagen scheidet sich eine große Menge feiner, weißer Nadeln von Monoplumboglyzerat aus. — Wird basisches Bleiazetat statt Bleizucker angewendet, so entstehen basische Plumboglyzerate von den Formeln $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$ und $4\ PbC_3H_6O_3.PbO$.

Dinatriummanganoglyzerat $[Na_2(C_3H_5O_3)_2Mn]$ wird durch Kochen von wasserfreiem Glyzerin mit 1,1 Teil kaustischer Soda vom spez. Gew. 1,38, dem 4 Teile frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat zugesetzt sind, erhalten.

Mononatriumcuproglyzerat wird dargestellt durch Eintragen von 15 g Kupferoxydulhydrat, 15 ccm Wasser, 2,5 bis 3 g Glyzerin und 3 g festem Natronhydrat in einen Kolben, wonach umgeschüttelt wird, bis das Natronhydrat gelöst ist. Hierauf werden 50 ccm Alkohol von 95 $^0/_0$ zugesetzt. Man filtriert ab und setzt wieder Alkohol zu, bis eine deutliche Trübung beobachtet wird. Nach sechs- bis zehnstündigem Stehen scheiden sich feine blaue Nadeln von der Formel $(NaCuC_3H_5O_3)_2 + C_2H_5.OH + 9H_2O$ ab. Trocknet

---

[1]) Journ. f. prkt. Chem. 22, 406.

man die Kristalle im Vakuum bis 100° C, so entweicht der Alkohol und 3 Mol. Wasser und das Salz $(NaCuC_3H_5O_3)_2 + 6\,H_2O$ bleibt zurück. Wird Kupfernitrat angewandt, so erhält man hexagonale Täfelchen von der Zusammensetzung $(NaCuC_3H_5O_3)_2 + 3\,H_2O$. Diese Kristalle entstehen nur, wenn eine gewisse Menge Natriumnitrat zugegen ist.

**Glyzerinester.** Da Glyzerin die Eigenschaften einer schwachen Base besitzt, verbindet es sich mit Säureradikalen unter Bildung von Estern. Die wichtigsten Ester sind natürlich die Verbindungen von Glyzerin und Fettsäuren. Von den durch Vereinigung von Glyzerin und sonstigen Radikalen entstehenden Estern sind teils von medizinischer, teils von technischer Bedeutung wie die Glyzerinphosphorsäure, das Glyzerylarsenit, das Azetin, die Chlorhydrine und vor allem die Salpetersäureester des Glyzerins.

Das Glyzerintrinitrat $C_3H_5(O.NO_2)_3$, gewöhnlich als Nitroglyzerin bezeichnet, wird dargestellt durch Einfließenlassen von konzentriertem Glyzerin in ein Gemisch von 1 Teil stärkster Salpetersäure und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure. Es ist eine schwere, ölige Flüssigkeit von der Dichte 1,600.

Zur Darstellung löst man 100 Teile Glyzerin von rund 98 % in 3 Teilen Schwefelsäure von 66° B. und trägt die Lösung in ein abgekühltes Gemisch von 280 Teilen Salpetersäure von 48 ° B. und 300 Teilen Schwefelsäure von 66 ° B. ein. Nach 24 Stunden hebt man das Nitroglyzerin ab, wäscht mit Wasser und Sodalösung und trocknet über Schwefelsäure oder bei 30 bis 40° C. Es ist eine ölige, blaßgelbe Flüssigkeit, die bei — 20° C in langen Nadeln kristallisiert. Ihr spez. Gewicht ist 1,6144 bei 4° und 1,600 bei 15° C. 1 g löst sich ungefähr in 800 ccm Wasser, in 4 ccm absolutem Alkohol, in 18 ccm Methylalkohol, in 120 ccm Schwefelkohlenstoff, kaum in Glyzerin. In Äther, Chloroform, Eisessig und Phenol ist es leicht löslich. Es schmeckt süßlich und gewürzhaft und zugleich brennend. Es ist giftig. In reinem Zustande ist das Nitroglyzerin sehr beständig. Schlecht gewaschen zersetzt es sich allmählich unter Bildung von Oxalsäure, Glyzerinsäure und salpetriger Säure. Es ist besonders ausgezeichnet durch seine Fähigkeit, durch heftigen Schlag oder Stoß, sowie beim Erhitzen auf 257° C zu explodieren. In absolutem Alkohol gelöst, ist es nicht explosiv; ebenso verbrennt es bei langsamem Erhitzen ohne Explosion.

Glyzerinarsenit $(C_3H_5AsO_3)$ wird durch Auflösen von arseniger Säure in Glyzerin erhalten. Es hat butterähnliche Konsistenz und schmilzt bei 50° C zu einer viskosen Flüssigkeit. Es zersetzt sich oberhalb 250° C und verflüchtigt sich mit Glyzerindämpfen. Es ist noch nicht sicher festgestellt, ob sich das Arsenik in einem Strom überhitzten Wasserdampfes gleichzeitig mit Glyzerin verflüchtigt, oder ob es durch den Dampf hydrolysiert wird. Jedenfalls findet sich arsenige Säure im Destillat. Daher kann Glyzerin durch Destillation allein nicht vollständig von Arsen befreit werden[1]).

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, S. 509.

Die Glyzerinphosphorsäure [$C_3H_7O_3.PO(OH)_2$] bildet sich durch die Einwirkung von Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid auf Glyzerin. Die freie Säure ist ziemlich unbeständig. Beim Konzentrieren zersetzt sie sich unter Abgabe von Phosphorsäure. Ebenso läßt sich die Säure nicht aus ihren Salzen durch Einwirkung von Mineralsalzen gewinnen, da sich hierbei Phosphorsäure abspaltet. Die Glyzerinphosphorsäure ist besonders wegen ihrer Verwandtschaft zum Lezithin, dem Bestandteil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters usw. von Interesse.

Das Azetin des Handels ist ein Gemisch von Diazetin [$C_3H_5(OH)(OC_2H_3O)_2$] und Triazetin [$C_3H_5(OC_2H_3O)_3$], also von Essigsäurediglyzerid und Essigsäuretriglyzerid. Man erhält es durch Erhitzen von Glyzerin mit Essigsäureanhydrid und Kaliumbisulfat.

Von den Chlorhydrinen haben das Dichlorhydrin und das Epichlorhydrin schon seit längerer Zeit technische Verwendung gefunden, während das Monochlorhydrin erst in neuerer Zeit in die Technik eingeführt ist; es wird jetzt in der Sprengstofftechnik verwendet.

Das Monochlorhydrin wird entweder durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck oder aus Glyzerin und Chlorschwefel bei 50 bis 70$^0$ C oder aus Glyzerin und Salzsäure in Gegenwart einer organischen Karbonsäure hergestellt. Es hat ein spezifisches Gewicht von 1.338, ist mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, in Äther löslich und siedet unter 18 mm Druck bei 139$^0$ C.

Das Dichlorhydrin ($C_3H_6Cl_2O$) entsteht durch Erwärmen von wasserfreiem Glyzerin mit der $2^1/_2$fachen Menge Chlorschwefel im Kochsalzbade während mehrerer Stunden. Es bildet eine farblose und fast geruchlose Flüssigkeit von etwas sirupöser Konsistenz, ist in etwa 10 Teilen Wasser löslich, hat ein spezifisches Gewicht von 1,396 bei 10$^0$ C und siedet bei 176 bis 177$^0$ C. Es ist ausgezeichnet durch sein Lösungsvermögen. Es löst z. B. Kopal und andere harte Harze in der Kälte, fein gepulverten Bernstein in der Wärme, sehr leicht auch Nitrozellulose. Da es außerdem bei den gewöhnlichen Arbeitstemperaturen nicht leicht entzündlich ist, so scheint es berufen, in der Technik eine Rolle zu spielen. Es ist zuerst von H. Flemming in Kalk hergestellt.

Das Epichlorhydrin ($C_3H_5ClO$) entsteht, wenn man das Dichlorhydrin mit ungefähr der Hälfte Natronhydrat nicht über 130$^0$ C erhitzt und wurde auch zuerst von H. Flemming dargestellt. Es ist eine farblose, etwas chloroformähnlich riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, hat ein spez. Gew. von 1,191 bei 15$^0$ C und siedet bei 117$^0$ C. Auch diese Verbindung zeichnet sich durch ein hohes Lösungsvermögen gegenüber den Harzen, Nitrozellulose u. dgl. aus.

**Verhalten des Glyzerins zu Hefepilzen.** Das Glyzerin ist nicht gärungsfähig wie die Kohlehydrate; ein Zusatz von Glyzerin hemmt vielmehr die alkoholische Gärung. Man hat zwar gefunden, daß eine verdünnte wässerige Glyzerinlösung bei Zusatz von Hefe nach

einigen Monaten in Propionsäure übergeht; nach Roos[1]) kommt dieses Verhalten aber nur dem unreinen Glyzerin zu. Dagegen geht es nach den Untersuchungen von Berthelot[2]), Bechamp[3]) und Hoppe[4]) in Berührung mit faulenden organischen Substanzen, wie Käse, Fleisch usw. bei Gegenwart von Kreide in Gärung über, und es bilden sich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Kapronsäure, etwas Alkohol, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Beim Gären einer höchstens 32 proz. wässerigen Glyzerinlösung durch Schizomyzeten bei Gegenwart von Kreide erhielt Fitz[5]) hauptsächlich Normalbutylalkoholat, etwas Äthylalkohol und Normalpropylalkohol. Bei der Gärung durch andere Spaltpilze entstehen Alkohol, Buttersäure, etwas Essigsäure, wenig oder gar keine Bernsteinsäure. Eine von Fitz[6]) mit Bazillus butyricus versetzte Glyzerinlösung lieferte bei Gegenwart von Kreide und Nährsalzen $^3/_4$ Teile Trimethylenglykol, 1,7 Teile Milchsäure, 17,4 Teile Buttersäure und 8,1 Teile Butylalkohol.

**Verhalten des Glyzerins gegen Reagenzien.** Die charakteristische Reaktion des Glyzerins ist die Bildung von Akroleïn, das beim raschen Erhitzen entsteht und durch seinen höchst durchdringenden Geruch leicht erkennbar ist. Derselbe Geruch zeigt sich, wenn Glyzeroide verbrennen, z. B. wenn ein Talglicht ausgeblasen wird. Die Bildung von Akroleïn läßt sich am leichtesten durch Vermischen von Glyzerin mit wasserentziehenden Substanzen, wie Kaliumbisulfat nachweisen:

$$C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2\,H_2O\,.$$

Das Akroleïn ist löslich in Wasser und siedet bei 52,4° C. Die schärfsten Reagenzien zur Entdeckung von Akroleïn in wässeriger Lösung sind eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (Reduktion zu metallischem Silber unter Spiegelbild) und das Schiffsche Reagens (eine Lösung von Rosanilin, das durch schweflige Säure entfärbt ist). Bei Gegenwart von Akroleïn wird die rote Farbe wieder hergestellt; die Schiffsche Reaktion ist jedoch weniger empfindlich als die Silberspiegelprobe.

Eine mit Glyzerin oder einer verdünnten Glyzerinlösung befeuchtete Boraxperle gibt in der Flamme eine grüne Färbung, eine Färbung, die eine allgemeine Reaktion des Alkohols ist. Wird Glyzerin zu einer kalten Boraxlösung, die durch Zusatz von Phenolphthalein rot gefärbt wurde, gegeben, so verschwindet die Färbung. Beim Erwärmen tritt die Färbung wieder auf, um beim Erkalten wieder zu verschwinden.

Nach den Untersuchungen von William Duncan wirkt Glyzerin als Katalysator unter Bildung des Natronsalzes der Glyzerinborsäure.

---

[1]) Berl. Ber. 1876, S. 509.
[2]) Ann. d. chim. et phys. **50**, S. 346.
[3]) Ztschr. f. Chem. 1869, S. 664.
[4]) Ztschr. f. physiol. Chem. 1895, S. 353.
[5]) Berl. Ber. 1876, S. 1348; 1877, S. 266; 1878, S. 42.
[6]) Berl. Ber. 1882, S. 876.

Je nach der auf Borax einwirkenden Menge Glyzerin entsteht freie Borsäure oder Glyzerinborsäure nach folgenden Gleichungen:

$$Na_2B_4O_7 . 10 H_2O + 2 C_3H_5(OH)_3 = 2 NaC_3H_5OHBO_3 + 2 H_3BO_3 + 9 H_2O$$

und

$$Na_2B_4O_7 . 10 H_2O + 4 C_3H_5(OH)_3 = 2 NaC_3H_5OHBO_3 + 2 (HC_3H_5OHBO_3) + 13 H_2O.$$

Das Natronsalz ist eine weiße, gelatinöse Masse. Die freie Säure scheidet sich aus durch Zusatz von Alkohol und Azeton zu einer Lösung von Borsäure in Glyzerin. Sie ist eine durchsichtige hornartige Masse, einbasisch, gemäß der Bildungsgleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + H_3BO_3 = C_3H_5 . OH HBO_3 + 2 H_2O.$$

Die Glyzerinborsäure ist eine erheblich stärkere Säure als die Borsäure und läßt sich im Gegensatz zu dieser mit Phenolphthalein titrieren.

Erhitzt man nach Jaffé[1]) Glyzerin mit Silbernitrat im Wasserbad, bis es anfängt sich zu verfärben, setzt alsdann einige Tropfen Ammonik zu, so bildet sich bei weiterem Erhitzen ein Silberspiegel. Gießt man von ihm ab und erhitzt in einem andern Gefäß, so bildet sich stets von neuem ein Silberspiegel. Versetzt man das Glyzerin mit überschüssigem Ammoniak, so findet beim Erhitzen mit Silbernitrat keine Reduktion statt. Erst wenn ein Teil des Ammoniaks ausgetrieben ist, steigt die Temperatur bis zu dem Grade, bei dem eine Reduktion stattfindet. Nach Zusatz von Kali oder Natron scheidet sich sofort Silber aus.

Auf Fehlingsche Lösung wirkt Glyzerin nur schwach ein und auch nur dann, wenn es ziemlich konzentriert ist. Kocht man die Lösung 10 Minuten mit Glyzerin und läßt sie dann 24 bis 48 Stunden stehen, so erhält man einen gelben bis roten Niederschlag. Bei starkem Verdünnen mit Wasser tritt die Reaktion nicht mehr ein.

Glyzerin wird durch Behandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$3 C_3H_8O_3 + 7 K_2Cr_2O_7 + 28 H_2SO_4 = 7 \{Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4\} + 9 CO_2 + 40 H_2O.$$

**Der Nachweis von kleinen Mengen Glyzerin** (bis herab zu 3 mg) erfolgt nach Mandel und Neuberg[2]) durch Oxydation mit Hypochloritlösung und Kochen der Lösung mit Salzsäure und Orcin, wobei eine violette oder grüne blaue Färbung entsteht.

Beim Erhitzen von Glyzerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° C entstehen Farbstoffe (Glyzereïne). Werden nach Reichl[3]) 2 Tropfen

---

[1]) Chem. Ztg. 1890, S. 1493.

[2]) Biochem. Z. 1915, S. 214.

[3]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., S. 455, Berlin 1998.

Glyzerin, 2 Tropfen geschmolzenes Phenol und ebensoviel Schwefelsäure vorsichtig etwas über 120° C erhitzt, so bildet sich in der harzartigen Schmelze bald eine braune feste Masse, die sich nach dem Abkühlen mit prachtvoll karmoisinroter Farbe in Ammoniak löst. Die Reaktion gelingt nicht, wenn Substanzen vorhanden sind, die mit Schwefelsäure kohlige Produkte geben, da sich diese in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösen, wodurch die rote Farbe verdeckt wird. — Wird nach dem oben genannten Chemiker eine kleine Menge der auf Glyzerin zu prüfenden Substanz mit Pyrogallol und mehreren Tropfen einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Glyzerin deutlich rot, nach Zusatz von Zinnchlorid violettrot. Kohlehydrate und einige Alkohole geben ähnliche Färbungen, die Möglichkeit ihrer Anwesenheit muß also ausgeschlossen sein.

**Spaltung und Verseifung der Fette.** Die Zerlegung der Fette in Fettsäuren und Glyzerine kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Sie erfolgt schon durch Wasser allein, aber erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur; sie kann aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, wenn gewisse natürlich vorkommende Fermente mit den Fetten vermischt werden. Sie wird ferner erleichtert, wenn dem Wasser eine gewisse Menge Base oder Säure zugesetzt wird; bei weitem leichter findet sie statt, wenn mit dem Wasser zusammen eine zur Bindung der entstehenden Säure hinreichende Menge von Base (Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Bleioxyd) angewendet wird. Statt der Säuren entstehen dann die Salze dieser Basen, die Seifen genannt werden. Um den Prozeß dieser Spaltung zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß alle Glyzeride als Ätherarten die Fähigkeit besitzen, durch Aufnahme von Wasser sich in ihre Generatoren zu spalten.

$$\underbrace{C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3}_{\text{Tristearin}} + 3\,H_2O = \underbrace{C_3H_5(OH)_3}_{\text{Glyzerin}} + \underbrace{C_{18}H_{36}O_2}_{\text{Stearinsäure}}.$$

Bei Verwendung ausreichender Base erfolgt der Prozeß in folgender Weise:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3\,KOH = C_3H_5\,.\,(OH)_3 + 3\,K(C_{18}H_{35}O_2)$$

oder

$$2\,C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3\,Ca(OH)_2 = 2\,C_3H_5(OH)_3 + 3\,Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2.$$

Bei Verwendung von Ätznatron ergibt sich dieselbe Gleichung wie bei Ätzkali, bei Verwendung von Magnesia dieselbe Gleichung wie bei Kalk.

Während man ursprünglich unter Verseifung nur den Prozeß verstand, der beim Kochen der Fette mit starken Basen vor sich geht, wobei sich Glyzerin und fettsaure Salze bilden, bezeichnete man später jede Reaktion, bei der sich die Fette (auch ohne Mitwirkung von Basen) in Glyzerin und Fettsäure zerlegen, als Verseifung. Man sprach deshalb von saurer Verseifung, Wasserverseifung

usw. Neuerdings ist man wieder mehr dazu übergegangen, nur von Verseifung zu sprechen, wenn eine wirkliche Seifenbildung stattgefunden hat, also eine Salzbildung der Fettsäure, während man den Prozeß, bei dem keine Seifen entstehen, als Fettspaltung bezeichnet.

## 2. Die Untersuchung der Fette und fetten Öle.

Bei der Untersuchung von Fetten und fetten Ölen kann es sich um die Lösung sehr verschiedener Aufgaben handeln. Es kann die chemische Konstitution eines Fettes oder Öles, seine Identität, sein Gehalt an festen und flüssigen Glyzeriden, an Glyzerin, an freien Fettsäuren und eine absichtliche oder unabsichtliche Verunreinigung mit andern Fetten oder Ölen oder auch mit fremdartigen Beimengungen festgestellt werden sollen. Die erste Frage, die Frage nach der chemischen Konstitution eines Fettes zu lösen, ist Sache der Wissenschaft und soll uns hier nicht beschäftigen; die andern Untersuchungen sind aber häufig in den verschiedenen Zweigen der Fettindustrie erforderlich, so daß es geboten erscheint, auf die verschiedenen dabei in Anwendung kommenden Prüfungsmethoden hier näher einzugehen. Man kann sie in drei Klassen einteilen: in organoleptische, in physikalische und in chemische.

Organoleptische Methoden. Die organoleptischen Mittel, d. h. der Geruch, der Geschmack, die Farbe, sind beim Handel mit Ölen die am meisten angewandten Kriterien der Güte. Sie setzen selbstverständlich eine große Übung voraus, sind aber keineswegs zuverlässig, da Farbe, Geruch und Geschmack der Öle sich nicht nur mit dem Alter, sondern auch mit der Abstammung ändern. So hat z. B. Leinöl aus russischer Saat einen andern Geschmack als solches aus indischer Saat. — Den Geruch eines Öles pflegt man zu prüfen, indem man es in der inneren Handfläche verreibt; auch hat man vorgeschlagen, einige Tropfen des zu untersuchenden Öles in einer kleinen Porzellanschale vorsichtig zu erwärmen und zur Vergleichung dieselbe Operation gleichzeitig mit einem andern Öle derselben Art vorzunehmen.

Von wirklichem Wert für die Untersuchung der Fette sind nur die physikalischen und chemischen Methoden; in manchen Fällen lassen aber auch sie uns im Stich.

**Die Probenahme.** Handelt es sich um die Untersuchung einer größeren Partie eines Fettes oder Öles, so kommt es in erster Linie darauf an, eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, und ist daher die Probenahme von äußerst großer Wichtigkeit. Gerade in dieser Hinsicht wird viel gesündigt, da die Durchschnittsproben meist von Kaufleuten und nicht von Technikern gezogen werden. Bei Ölen ist sie verhältnismäßig leicht ausführbar. Für den Fall, daß sich Stearin ausgeschieden hat, muß man durch Umrühren resp. durch Rollen des Fasses, in welchem sich das Öl befindet, eine möglichst gleichmäßige Verteilung des ausgeschiedenen Fettes herbeiführen. Bei den festen Fetten ist es schwieriger, eine richtige Durchschnittsprobe zu

ziehen. Nach Lewkowitsch[1]) ist hierfür die folgende Methode in den Seehäfen und Fabriken üblich: Mit Hilfe eines Probestechers werden mehrere Fettzylinder von mindestens 20 cm Länge und 2,5 cm Dicke jedem Faß entnommen und diese Proben in dem Nettogewicht der Fässer entsprechenden Mengen gemischt. Die so erhaltene Masse wird alsdann auf dem Wasserbade in einer Schale bei einer 60° C nicht übersteigenden Temperatur erwärmt. Sobald das Fett geschmolzen ist, wird die Schale vom Wasserbad abgenommen und die Masse tüchtig durchgerührt, durchgeknetet, damit Wasser und Verunreinigungen sich nicht am Boden des Gefäßes absetzen können.

Gang der Untersuchung. Die Untersuchung der Fette beginnt mit der Bestimmung des Wassers und derjenigen fremder Substanzen, die ihnen von der Darstellung her anhaften oder absichtlich oder unabsichtlich zugesetzt und leicht zu entfernen sind, und mit der Darstellung reiner, von diesen leicht entfernbaren Stoffen befreiter Fettsubstanz.

**Bestimmung des Wassergehaltes.** Um den Wassergehalt zu bestimmen, werden ca. 5 g des Fettes in ein mit einem hineingestellten Glasstab gewogenes kleines Becherglas oder in eine Glasschale gebracht und unter öfterem Umrühren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei Leinöl wird im Kohlensäurestrom die Wasserbestimmung vorgenommen, bei Fetten und Ölen mit flüchtigen Fettsäuren muß auch auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden.

Zuweilen werden feste Fette, namentlich Talg, in betrügerischer Absicht mit kaustischem Kali oder Kaliseife versetzt, indem sie dadurch die Fähigkeit erhalten, größere Quantitäten Wasser aufzunehmen. In diesem Falle läßt sich das Fett durch Trocknen bei 100° C nicht wasserfrei erhalten; man bestimmt dann am besten den Gehalt an Fett, Verunreinigungen und Pottasche und findet den Wassergehalt aus der Differenz.

**Bestimmung von Nichtfetten.** Zur Bestimmung der festen fremden Substanzen, wie Hautfragmente, Pflanzenteile, Schmutz usw., wurden vor dem Kriege 10 bis 20 g Fett in einem Kölbchen mit Petroleumäther extrahiert und sodann durch ein vorher getrocknetes Filter gegossen, das mit demselben Lösungsmittel fettfrei gewaschen wurde. Hierauf trocknete man bei 100° C und wog. Die Gewichtszunahme gab den im Fett enthaltenen Schmutz.

Zu beachten ist, daß eine Anzahl fettähnlicher Stoffe, wie Harz, Paraffin, Mineralöle, Teeröle und Harzöle, mit den Fetten innig vermischt, erst bei der weiteren Untersuchung des Fettes aufgefunden und ihrer Menge nach bestimmt werden können, sowie die in den Abfallfetten meist enthaltenen Oxyfettsäuren, da sie in Petroläther nicht löslich sind, daher mit als Schmutz abgeschieden werden. Bei dem Mangel an niedrig siedendem Petroläther war man genötigt, obiges Verfahren abzuändern, worauf wir weiter unten näher eingehen werden.

---

[1]) Chem. Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse, Bd. 1, S. 160, Braunschweig 1905.

Physikalische Methoden. Von physikalischen Eigenschaften der Fette hat man das spezifische Gewicht, den Schmelz- und Erstarrungspunkt, das Lichtbrechungsvermögen, die Viskosität, das optische Drehungsvermögen, die Löslichkeit und das elektrische Leitungsvermögen herangezogen. Von diesen sind am wichtigsten die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

**Die Ölwagen.** Für den Handel mit Ölen hat man besondere Apparate, sogenannte Ölwagen oder Oleometer konstruiert, die eine sehr große zylindrische Spindel und ein sehr langes Rohr besitzen. Die gebräuchlichsten sind das Lefèbresche Oleometer, die Fischersche Ölwage und das Brixsche Aräometer für leichte Flüssigkeiten. Das Oleometer von Lefèbre hat eine Skala, auf der die spezifischen Gewichte der im Handel vorkommenden Öle angegeben sind. Da es nicht gut ausführbar ist, vier Ziffern nebeneinander auf die Skala aufzutragen, so werden die beiden ersten fortgelassen. So steht z. B. für Rüböl 15, während 0,915 zu lesen ist. Links von der Skala, gegenüber den Zahlen der spezifischen Gewichte, stehen die Namen der verschiedenen Öle.

Die Ölwage kann bei der Prüfung der Öle ganz gute Dienste leisten; man darf aber nicht glauben, daß man sich unbedingt auf sie verlassen kann, da die Unterschiede in den spezifischen Gewichten des Öls oft sehr weit auseinandergehen und Schwankungen des spezifischen Gewichts ein und desselben Öles, je nach Alter, Bereitungsart usw., oft ebenso groß sind, wie die Unterschiede zwischen einem Öl und einem andern, das als Verfälschungsmittel dient.

**Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.** Zur Bestimmung des Schmelzpunktes sind verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht. Die wichtigsten sind: 1. Man saugt das geschmolzene Fett in Haarröhrchen auf, läßt es wieder erkalten und stellt die Röhrchen in ein Gefäß mit Wasser. Man erwärmt langsam und beobachtet an einem in das Wasser getauchten Thermometer die Temperatur, bei der das Fett durchsichtig wird. 2. Man überzieht die Kugel eines Thermometers mit dem Fett, taucht das Thermometer in Wasser, das man langsam erwärmt, und beobachtet die Temperatur, bei der das Fett sich ablöst. Bei beiden Verfahren muß man das Röhrchen resp. das Thermometer mit dem wieder erstarrten Fett erst einen oder, bei ganz weichen Fetten, zwei Tage beiseite legen, bevor sie zum Versuch benützt werden, da die Fette, namentlich die weichen, nur sehr langsam wieder ihre natürliche Festigkeit annehmen.

Bei erstgenannter Methode wird also ein gewisser Grad der Durchsichtigkeit, bei der andern eine gewisse Beweglichkeit der Fetteilchen als Schmelzpunkt angesehen. Da beide Methoden nicht gleiche Resultate ergeben, und namentlich die zweite eine gewisse Willkür in der Versuchsanordnung nicht ausschließt, hat man nach Vereinbarung die erstgenannte Methode als maßgebend erklärt.

Der Schmelzpunkt der aus den Fetten oder Ölen abgeschiedenen Fettsäuren wird in gleicher Weise ermittelt. Da seine Bestimmung zuverlässiger ist, als die Schmelzpunktbestimmung der Neutralfette, ist es empfehlenswert, bei Untersuchung von Fetten den Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäure als maßgebend zu betrachten.

Die Unregelmäßigkeiten, die man bei der Schmelzpunktsbestimmung der Fette beobachtet, sowie die Tatsache, daß die mit Fett beschickten Kapillaren erst nach verhältnismäßig langer Zeit zur Bestimmung benützt werden können, haben dazu geführt, an Stelle des Schmelzpunktes den Erstarrungspunkt zur Prüfung der Fette zu benützen. Diese Bestimmung bietet keine Schwierigkeiten, da beim Erstarren der Fette die sogenannte Schmelzwärme frei wird und die Temperatur deshalb während des Erstarrens eine Zeitlang konstant bleibt, sogar unter Umständen plötzlich um einige Zehntelgrade steigt. Bei einigen Fetten ist das Maximum, auf das die Temperatur steigt, konstant; sie ist also als Erstarrungspunkt zu betrachten. Andere Fette zeigen diese Konstanz nicht, und es ist daher nicht möglich, einen Erstarrungspunkt genau zu ermitteln. Es ist deshalb auch hier vorzuziehen, den Erstarrungspunkt der aus den Fetten abgeschiedenen Fettsäure zu bestimmen. Zu diesem Zwecke verseift man nach Schrauth[1]) zunächst 150 g des zu untersuchenden Fettes mit 120 ccm kaustischer Kalilauge vom spez. Gew. 1,4 und 120 ccm Alkohol. Die entstandene dicke Seife wird dann in 1000 ccm Wasser gelöst, der Alkohol durch Kochen verjagt und die Seifenlösung schließlich mit verdünnter Schwefelsäure von 18° Bé zerlegt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden vom Säurewasser getrennt, mehrfach mit reinem Wasser gewaschen und schließlich durch ein trockenes Faltenfilter im Heißwassertrichter filtriert. Die Fettsäuren werden unter einem Exsikkator zum Erstarren gebracht und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wird die Fettsubstanz in einem Luftbade oder über freier Flamme vorsichtig geschmolzen und so viel davon in ein 15 cm langes und 3,5 cm weites Reagenzglas gegossen, als notwendig ist, um das Rohr mehr als zur Hälfte zu füllen. Das Reagenzglas wird in dem Halse einer 10 cm weiten und 13 cm hohen Flasche mittels eines Korkes befestigt und ein geaichtes, in $^1/_{10}$-Grade eingeteiltes Thermometer so in die Fettsäure eingesenkt, daß die Thermometerkugel sich in der Mitte der Fettmasse befindet. Man läßt dann langsam erkalten. Sobald man am Boden des Reagenzglases einige Kristalle beobachtet, wird die Masse mit dem Thermometer umgerührt, unter Beobachtung der Vorsicht, daß die Gefäßwände nicht vom Thermometer berührt werden, so daß alle erstarrten Partikelchen, sowie sie entstehen, in die Masse gut verrührt werden. Die Fettsäuren werden dann durch ihre ganze Masse hindurch trübe. Jetzt wird die Temperatur genau beobachtet. Zweckmäßig ist es, die Temperatur innerhalb gewisser Zeiträume aufzuschreiben. Erst wird

---

[1]) Deite-Schrauth, Handbuch der Seifenfabrikation, 4. Aufl., Bd. 1, S. 79, Berlin 1917.

die Temperatur fallen, dann steigt sie plötzlich einige Zehntelgrade, erreicht ein Maximum und bleibt dabei kurze Zeit stehen, worauf sie wieder fällt. Das erreichte Maximum ist der „Titer" oder Erstarrungspunkt[1]).

Chemische Methoden. Die chemischen Methoden, die bei Untersuchung der Fette und fetten Öle Verwendung finden, bestehen in der Ermittlung gewisser Zahlenwerte, die durch die Beschaffenheit der einzelnen Arten Fettsäuren bedingt sind. Diese Zahlenwerte teilt man gewöhnlich in zwei Klassen ein: die Konstanten und die Variablen. Da die sogenannten Konstanten nur innerhalb gewisser Grenzen konstant sind, so beginnt neuerdings die Bezeichnung „Kennzahlen" sich dafür einzubürgern.

Zu den Konstanten gehören 1. die Verseifungszahl, auch Köttstorferzahl genannt, welche die Anzahl mg Kalihydrat angibt, die für die Verseifung von 1 g Fett oder Öl erforderlich sind, 2. die Jodzahl der Fette nach Hübl, welche die im reinen Fette absorbierte Jodmenge in Prozenten des angewandten Fettes angibt, 3. die Reichert-Meißlersche Zahl, welche die Anzahl ccm von $^1/_{10}$-Normalkalilauge angibt, die zur Neutralisation desjenigen Anteils der löslichen flüchtigen Fettsäuren notwendig sind, der aus 5 g eines Fettes oder Öles mittels des Reichertschen Destillationsverfahrens erhalten wird, und 4. die Hehnerzahl, welche die Prozente der aus einem Fett oder Öl erhältlichen wasserunlöslichen Fettsäuren angibt.

**Bestimmung der Verseifungszahl.** Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden 2,5 bis 4 g des reinen, klar filtrierten Fettes genau in einen Kolben von 150 bis 200 ccm Inhalt gebracht. Hierauf fügt man aus einer Bürette 50 ccm einer alkoholischen, etwa $^1/_2$-Normalkalilauge hinzu, deren Titer bei jedesmaligem Gebrauch neu zu bestimmen ist. Die Kalilauge wird hergestellt, indem man 28,05 g Ätzkali in 96 $^0/_0$ Alkohol löst und die gesättigte kalte Lösung durch Zusatz von Alkohol auf 1 l bringt. Der Kolben wird dann mit einem langen Kühlrohr oder einem Rückflußkühler versehen und auf dem Wasserbade, das nahe bei der Siedetemperatur zu halten ist, eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschwenken erwärmt, so daß der Alkohol schwach siedet. Die klare, völlig homogene Seifenlösung wird hierauf mit Phenolphthalein versetzt und der Überschuß an Kali mit $^1/_2$-Normalsalzsäure zurücktitriert. Durch Subtraktion der für die Rücktitration verbrauchten ccm Salzsäure von der angewandten Menge Kalihydrat erhält man die zur Verseifung des Fettes erforderlich gewesene Menge des letzteren. Durch Division dieser Zahl durch die Anzahl des eingewogenen mg Fett wird die Verfeifungszahl erhalten.

**Bestimmung der Jodzahl.** Sehr wertvoll für die Untersuchung der Fette ist auch die von Baron Hübl[2]) empfohlene „Jodaddi-

[1]) Zur zolltechnischen Titerbestimmung wird in Deutschland ein von Finkener empfohlener Apparat benutzt (Mittl. a. d. Kgl. techn. Versuchsanstalten 1890, S. 153).

[2]) Dingl. Pol. J. **253**, S. 281.

tionsmethode". Die ungesättigten fetten Säuren können sich sowohl in freiem Zustande, als auch in Form ihrer Glyzeride mit Halogenen vereinigen, und zwar nimmt je 1 Molekül Ölsäure und ihrer Homologen, sowie auch der Rizinusölsäure 2 Atome, der Leinölsäure 4 Atome, der Linolensäure 6 Atome Chlor, Brom oder Jod auf.

Von den Haloïden wäre die Verwendung von Jod für den genannten Zweck aus zahlreichen Gründen unbedingt bequemer und passender als jene von Brom oder Chlor; Versuche zeigten jedoch bald, daß Jod bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette einwirkt, bei hoher Temperatur aber in seinen Wirkungen höchst ungleichmäßig und eine glatte Reaktion in oben angedeutetem Sinne unter diesen Umständen nicht herbeizuführen ist. Eine in jeder Beziehung zufriedenstellende Wirkung zeigt aber eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid. Dieses Gemisch reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Chlor-Jodadditionsprodukten und läßt gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollständig unverändert. Das Gemisch wirkt in gleicher Weise auf die freien Fettsäuren wie auf die Glyzeride, ein Umstand, der im Verein mit der leichten maßanalytischen Jodbestimmung diese Untersuchungsmethode zu einer äußerst einfachen gestaltet. Man hat daher zur Bestimmung der Jodmenge, die ein Fett zu addieren vermag, eine abgewogene Probe mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer alkoholischen Jodquecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalte zu behandeln, nach Ablauf der Reaktion mit Wasser zu verdünnen und unter Zusatz von Jodkalium das im Überschuß vorhandene Jod maßanalytisch zu bestimmen. Es ist vom praktischen Standpunkt ganz gleich, ob nur Jod, oder ob Jod und Chlor und in welchem Verhältnis beide in die Verbindung eingetreten sind, da bei der maßanalytischen Bestimmung unter obigen Umständen beide Elemente gleichwertig sind. Versuche haben ergeben, daß, um die Wirkung des gesamten Jods auszunützen, auf je 2 Atome desselben mindestens 1 Mol. Quecksilberchlorid nötig ist. Da die meisten Fette in Alkohol schwer löslich sind, so gibt man, um die Reaktion zu erleichtern, zweckmäßig einen Zusatz von Chloroform, der sich gegen die Jodlösung vollkommen indifferent verhält.

Die alkoholische Jodquecksilberchloridlösung besitzt die unangenehme Eigenschaft einer sehr geringen Beständigkeit. Offenbar wirkt das Jod unter diesen Bedingungen zwar sehr träge, aber doch auf den Alkohol ein. Infolge dieses Umstandes ist es nötig, mit jeder Versuchsreihe auch eine Titerstellung zu verbinden.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: Jodquecksilberchlorid, Natriumhyposulfitlösung, Chloroform, Jodkaliumlösung und Stärkelösung. Zur Herstellung der Quecksilberchloridlösung werden einerseits etwa 26 g Jod in 500 ccm, anderseits 30 g Quecksilberchlorid in der gleichen Menge 95 proz. fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und sodann beide Flüssigkeiten vereinigt. Wegen der anfangs stattfinden-

den raschen Änderung des Titers, die wahrscheinlich durch fremde Stoffe im Alkohol bedingt wird, kann die Flüssigkeit erst nach 6- bis 12 stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden. Diese Lösung soll in der Folge der Einfachheit wegen als Jodlösung bezeichnet werden. — Für die Natriumhyposulfitlösung verwendet man zweckmäßig eine Lösung von etwa 24 g des Salzes in 1 l Wasser. Der Titer wird mit reinem sublimierten Jod bestimmt. Die Lösung ist als haltbar anzusehen, sofern es nicht auf äußerst genaue Bestimmungen ankommt. — Das Chloroform muß vor seiner Verwendung auf Reinheit geprüft werden, wozu man etwa 10 ccm mit 10 ccm der Jodlösung versetzt und nach 2 bis 3 Stunden sowohl die Jodmengen in dieser Flüssigkeit, als auch in 10 ccm der Vorratslösung maßanalytisch bestimmt. Erhält man in beiden Fällen vollkommen übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar. — Die Jodkaliumlösung ist eine wässerige Lösung im Verhältnis 1 : 10. — Die Stärkelösung ist ein frischer 1 proz. Kleister.

Das Abwägen des Fettes geschieht am besten in einem kleineren leichten Glase. Man entleert das Fett nach dem Schmelzen in eine 200 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche und wägt das Gläschen nochmals samt dem noch anhaftenden Fette. Die Größe der Probe richtet sich nach der voraussichtlichen Jodabsorption. Man wählt von trocknenden Ölen 0,2 bis 0,3, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4, von festen Fetten 0,8 bis 1 g. Das Fett wird sodann in etwa 10 ccm Chloroform gelöst, worauf man 20 ccm Jodlösung zufließen läßt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird noch etwas Chloroform zugesetzt. Tritt binnen kurzer Zeit eine fast vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit ein, so wäre dies ein Zeichen, daß keine genügende Menge Jod vorhanden ist. Man hat in diesem Falle noch mittels einer Pipette 5 oder 10 ccm Jodlösung zufließen zu lassen. Die Jodmenge muß so groß sein, daß die Flüssigkeit noch nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden stark braun gefärbt erscheint. Nach der angegebenen Zeit ist die Reaktion beendet und es wird nun die Menge des noch freien Jodes bestimmt. Man versetzt daher das Reaktionsprodukt mit 10 bis 15 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser. Ein Teil des Jodes ist in der wässerigen Flüssigkeit, ein anderer im Chloroform, der sich beim Verdünnen abgeschieden und das jodierte Öl gelöst hat, enthalten. Man läßt jetzt aus einer in 0,1 ccm geteilten Bürette unter oftmaligem Umschwenken so lange Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die wässerige Flüssigkeit, sowie die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und die Operation durch vorsichtigen Thiosulfatzusatz und öfteres Schütteln bei geschlossener Flasche vollendet. Unmittelbar vor oder nach der Operation werden 10 oder 20 ccm der Jodlösung unter Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister titriert. Die Unterschiede dieser beiden Bestimmungen geben bei Berücksichtigung des Titers der Thiosulfatlösung die vom Fett gebundene Jodmenge. Man gibt die gefundene

Jodmenge in Prozenten des Fettes an und bezeichnet diese Zahl der Einfachheit halber als „Jodzahl". Die Zahlen sind ganz konstant, wenn die Jodlösung in genügendem Überschusse vorhanden war; der Überschuß darf nach Benedikt nicht unter 30% der angewandten Jodmenge betragen. Das Resultat ist unabhängig von der Konzentration und einem Überschusse von Quecksilberchlorid, und es muß auf 2 Atome Jod mindestens 1 Molekül Quecksilberchlorid vorhanden sein. Nach Hübl ist es gleichgültig, ob die Titrierung nach 2- oder 48 stündigem Stehen vorgenommen wird; doch soll man der Sicherheit halber die Titration erst nach 4 bis 6 Stunden vornehmen.

Um die Jodzahl nach der Wijschen Methode durchzuführen, löst man 7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod in 1 Liter Eisessig, was einer $n/_5$-Jodmonochloridlösung gleichkommt. Anstelle von Chloroform benützt Wijs Tetrachlorkohlenstoff. Im übrigen verfährt man wie mit der Hüblschen Jodlösung. Als Einwirkungszeit genügen aber schon $^1/_2$—1 Stunde.

**Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl.** Zur Bestimmung der Reichert-Meißlschen Zahl verseift man genau 5 g Fett in einem Kölbchen von ungefähr 300 ccm Inhalt mit 2 ccm starker Natronlauge unter gleichzeitiger Zugabe von 20 g Glyzerin. Man läßt dann auf ca. 80 bis 90° C abkühlen und gibt 90 g Wasser von gleicher Temperatur hinzu. Die entstehende klare Seifenlösung wird mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und das Kölbchen sodann durch ein schwanenhalsförmiges Glasrohr von ca. 6 mm lichter Weite, das an beiden Enden stark abgeschrägt und mit einem Kühler verbunden ist, verschlossen. Hierauf werden innerhalb einer guten halben Stunde genau 110 ccm abdestilliert und davon abpipettierte 100 ccm mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Die gefundene Anzahl ccm wird mit 1,1 multipliziert. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meißlsche Zahl.

**Die Hehnerzahl.** Die Hehnerzahl können wir übergehen, da sie je nach der Art der Ausführung verschiedene Werte gibt und daher als unbrauchbar bezeichnet werden muß[1]).

Von Variablen kommen bei Untersuchung der Öle und Fette in Betracht 1. die Säurezahl, die Menge der in einem Öl oder Fett enthaltenen freien Fettsäure, 2. die Ätherzahl oder Esterzahl, welche die Anzahl mg Kalihydrat angibt, die zur Verseifung der neutralen Ester in 1 g Fett erforderlich sind, 3. die in dem zu untersuchenden Fett enthaltenen Oxyfettsäuren und 4. der Gehalt an Unverseifbarem.

**Bestimmung der Säurezahl und der Esterzahl.** Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 5 g Fett in 20 ccm säurefreiem Äther und versetzt mit 10 ccm Alkohol und etwas Phenolphthalein. Hierauf erwärmt man, läßt je nach dem Säuregehalt $^1/_{10}$- oder $^1/_1$-Normallauge bis zur Rotfärbung hinzufließen. Die wässerige Kalilauge hat

---

[1]) Vgl. F. Goldschmidt, Die Hehnerzahl, Seifenfabrikant 1920, S. 406.

vor der alkoholischen den Vorzug, daß ihr Titer beständig ist; andererseits scheidet sich das Fett aus seiner alkoholischen Lösung bei Zusatz wässeriger Lauge leicht aus und muß evtl. durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden. War die Lösung alkoholisch-ätherisch, so bilden sich zwei Schichten und die Reaktion muß unter kräftigem Schütteln nach jedem neuen Zusatz von Lauge zu Ende geführt werden. Die Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten oder die Anzahl mg Kalihydrat, die erforderlich sind, um die in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren zu neutralisieren, bezeichnet man als „Säurezahl". Sie bildet also ein Maß für den Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren.

Wenn ein Fett oder Öl vollkommen neutral ist, so ist die Säurezahl selbstverständlich gleich Null. In diesem Falle zeigt die Verseifungszahl die Menge Kalihydrat an, die erforderlich ist, die neutralen Ester zu verseifen oder, mit anderen Worten, die Menge Kalihydrat, die nötig ist, um die gebundene Fettsäure zu neutralisieren. Wenn die Fette oder Öle freie Fettsäuren enthalten, also eine wirkliche Säurezahl besitzen, so stellt ihre Verseifungszahl die Summe der Mengen Kalihydrat dar, die erforderlich sind, um sowohl die freien Fettsäuren wie auch die an Glyzerin gebundenen zu neutralisieren. Die Differenz dieser beiden Mengen Kalihydrat wird als Ätherzahl oder Esterzahl bezeichnet. Man versteht also darunter die Anzahl mg Kalihydrat, die zur Verseifung der in 1 g Öl oder Fett enthaltenen neutralen Ester notwendig sind.

Seit Einführung der sogenannten Karbonatverseifung ist die Bestimmung des Gehalts an Neutralfett einer Fettsäure für den Seifensieder von großer Bedeutung geworden. Kennt man die Verseifungszahl des Fettes, aus dem die Fettsäure gewonnen ist, so wird der Gehalt an Neutralfett leicht durch Bestimmung der Verseifungszahl und der Säurezahl der Fettsäure gefunden. Ist die gefundene Verseifungszahl der Fettsäure V.Z. = 202, die Säurezahl S.Z. = 162, so entspricht die Differenz V.Z. — S.Z. = 40 dem in der Probe vorhandenen Neutralfett. Betrug die Verseifungszahl des verseiften Fettes 195, so ergibt sich aus der Proportion:

$$195 : 100 = 40 : x$$

für x der Wert 20,05. Die Fettsäure enthält also 20,05 % Neutralfett und 100 — 20,05 = 79,95 % Fettsäure.

Kennt man die Verseifungszahl des verarbeiteten Fettes nicht, so verfährt man in folgender Weise: Man übergießt einige g der Probe mit heißem Alkohol, setzt Phenolphthalein hinzu und neutralisiert die Fettsäure sorgfältig, indem man verdünnte Lauge aus einer Bürette zufließen läßt, bis eben eine dauernde Rotfärbung auftritt. Hierauf läßt man die Flüssigkeit erkalten, verdünnt sie mit dem gleichen Volumen Wasser und bringt sie dann in einen Scheidetrichter, um sie mit Äther oder Petroläther auszuschütteln. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, eine untere, welche die wässerige Seifenlösung, und eine obere, welche die ätherische Fettlösung ent-

hält. Die untere Seifenlösung zieht man in einen zweiten Scheidetrichter ab und schüttelt sie nochmals mit frischem Äther aus. Die beiden ätherischen Lösungen werden vereinigt, mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, um sie von Spuren gelöster Seife zu befreien. Der Äther wird auf dem Wasserbade verjagt und das so erhaltene Neutralfett bei 100° C getrocknet.

**Die Bestimmung der Oxyfettsäuren und des Unverseifbaren.** Von großer Wichtigkeit ist unter den jetzigen Verhältnissen, wo für technische Zwecke fast nur Abfallfette zur Verfügung stehen, die Bestimmung der Oxyfettsäuren und des Unverseifbaren. Die Oxyfettsäuren, die, wie schon hervorgehoben, sich aus den normalen Fettsäuren bei Gegenwart von Fleischresten, Knorpeln u. dgl. durch eine Art Gärungsprozeß bilden, finden sich in fast allen Abfallfetten. Sie unterscheiden sich von den normalen Fettsäuren dadurch, daß sie in Petroläther unlöslich sind. Sie bilden, durch Petroläther aus oxydierten Fetten abgeschieden, braune bis braunschwarze Massen von zäher, harzartiger, seltener pulverförmiger Beschaffenheit. Ihre Alkalisalze lösen sich beim Sieden von Kernseife in der Unterlauge. Ein geringer Teil von ihnen wird von der ausgesalzenen Seife zurückgehalten, während andererseits die oxyfettsaure Seife auch reine Seife mit in Lösung hält. Scheidet man die in der Unterlauge gelöst bleibende Seife bzw. deren Fettsäure aus und untersucht sie nach der von Stiepel angegebenen Methode, so ergibt sich, daß diese Fettmasse außer Oxyfettsäure auch normale Fettsäure enthält. Der Schaden, den die Oxyfettsäure bei der Kernseifenfabrikation anrichtet, ist also ein doppelter. Beim Sieden von Leimseife bleiben die oxyfettsauren Alkalien in der Seife, beeinträchtigen also die Ausbeute nicht.

Der Kriegsausschuß, spätere Reichsausschuß für tierische und pflanzliche Öle und Fette, garantierte bei allen zur Verteilung kommenden Fettrohmaterialien einen Mindestfettsäuregehalt von 94% und vergütete einen evtl. Mindergehalt pro rata. Der Verrechnung wurde dabei das Analysenresultat zugrunde gelegt. Für diese Bestimmung des Fettsäuregehalts war die Methode Stiepel maßgebend. Bei dem Fehlen von niedrig siedendem Petroläther in jetziger Zeit, der ein leichtes Abdampfen der Fettlösung gestattete, ohne höhere Temperaturen als 100° C anwenden zu müssen, hat Stiepel[1]) seine Methode wie folgt abgeändert: Ungefähr 5 g Fett oder Öl werden in einem Erlenmeyerkolben genau abgewogen und alsdann etwa 30 ccm Alkohol und 10 ccm einer ungefähr 50proz. Ätznatronlauge hinzugefügt. Man erhitzt darauf unter öfterem Umschwenken des Kolbens auf einem Sandbade oder einem Asbestteller, bis der Alkohol zum größten Teile abgedampft ist. Durch Hinzufügung einiger Sandkörnchen in den Kolben wird das Stoßen der siedenden Flüssigkeiten am besten vermieden. Alsdann bringt man den Kolben nach etwa 2 Stunden in einen Trockenschrank bei einer Temperatur von 120° C. Es resultiert eine trockne Seifenmasse, die nunmehr mit verdünnter

[1]) Seifenfabrikant 1916, S. 565.

Schwefelsäure zerlegt wird. Hierauf läßt man die abgeschiedenen Fettsäuren erkalten, dekantiert, falls die Fettsäure einen festen Kuchen bildet, das Säurewasser ab und löst in etwa 50 ccm Petroläther.

Bleiben die Fettsäuren flüssig, so bringt man den Kolbeninhalt in einen Schütteltrichter unter Nachspülen mit Petroläther und zieht nach Lösen der Fettsäure und Absitzenlassen des Säurewassers ab. Die Fettsäurelösung zeigt sich meist als helle Lösung, aus der sich bei Abfallölen reichliche, bei animalischen Fetten meist geringere Mengen dunkler, harzartiger Produkte absetzen. Man filtriert darauf sorgfältig durch ein doppeltes Filter in einen trockenen Kolben. Es ist dabei darauf zu achten, daß auch nicht die geringste Menge Säurewasser mit auf das Filter oder gar mit in den Kolben gelangt. Das Filtrat muß vollkommen blank, ohne Trübung erscheinen. Nach Abdampfen oder Abdestillieren von möglichst viel Petroläther auf dem Wasserbade titriert man nach Zugabe von etwas Alkohol mit $^1/_2$ N. alkoholischer Kalilauge bis zum Neutralisationspunkt. Auf diese Weise erhält man durch einfache Berechnung die Anzahl Milligramm Kali, die zur Neutralisation der in 1 g des Untersuchungsobjektes enthaltenen Fettsäurehydrate nötig ist. Würde man nun die Säurezahl der reinen Fettsäure des Untersuchungsobjektes kennen, so ergäbe sich durch einfache Proportionsrechnung der prozentuale Gehalt an Fettsäurehydraten. Eine mittlere Säurezahl der Berechnung zugrunde zu legen, je nach Art des Fettes, hat Bedenken, besonders zur Jetztzeit, wo es sich vielfach um Mischfette und Fette und Öle unbekannter Herkunft handelt. Stiepel schlägt nun zur Gewinnung möglichst reiner Fettsäuren den folgenden Weg vor:

In einem geeigneten Metallgefäß verseift man 50—100 g des Fettes in bekannter Weise mit Natronlauge und salzt den erhaltenen gut verseiften Leim mit starker Natronlauge aus. Nach Abziehen der Unterlauge verleimt man wieder mit heißem Wasser und salzt nochmals mit Lauge aus. Erscheint die Lauge noch stark gefärbt, so wiederholt man die Operation noch einmal. Etwa 50 g des so gereinigten Seifenkerns zerlegt man mit Schwefelsäure, trennt die erhaltene Fettsäure ab, läßt sie sich gut absetzen und filtriert einen Teil durch ein doppeltes Filter. In 3—4 g bestimmt man die Neutralisationszahl. Hat man auch diese Zahl ermittelt, so ergibt sich folgende Berechnung: Verbrauchten z. B. 4,765 g reine Fettsäure 29,4 g alkoholische Lauge und die aus 5 g Fett hergestellte Fettsäure-Benzinlösung 27,4 ccm Lauge zur Neutralisation, so enthalten 5 g Fett:

$$4{,}765 : 29{,}4 = x : 27{,}4,$$

$$x = 4{,}44 \text{ g reine Fettsäurehydrate} + \text{Unverseifbarem.}$$

Das Fett enthält also $20 \times 4{,}44 = 88{,}8\,\%$ reine Fettsäurehydrate + Unverseifbarem.

In Einzelfällen ist darauf zu achten, ob die Fettsäuren Laktone enthalten. Scheint dies der Fall, so bestimmt man in beiden Fettsäuren nicht die Neutralisationszahl, sondern die Verseifungszahl.

Von dem ermittelten Gehalt an reinen Fettsäureydraten + Unverseifbarem ist der Gehalt an letzterem noch in Abzug zu bringen.

Zur Bestimmung des Unverseifbaren empfiehlt Stiepel folgenden Weg: Man verseift 5 g der Probe mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge, die 80 g NaOH im Liter enthält, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und verdampft zur Trockne. Die so erhaltene Seife wird in 50 ccm heißem Wasser gelöst und in einen Scheidetrichter von etwa 200 ccm Inhalt übergeführt, wobei 20 bis 30 ccm Wasser zum Auswaschen der Schale benützt werden. Nach dem Erkalten setzt man 30 bis 50 ccm Äther hinzu und schüttelt die Lösung tüchtig durch. Nach dem Umschütteln wird etwas Alkohol zugesetzt und der Scheidetrichter vorsichtig umgeschwenkt. Die untere Seifenlösung wird hierauf in einen zweiten Scheidetrichter abgezogen und wiederum mit frischem Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt, mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, um sie von Spuren gelöster Seifen zu befreien, und in einen gewogenen Kolben übergeführt. Wenn nötig, muß die Ätherschicht filtriert werden. Der Äther wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand bei 100° C getrocknet und gewogen. Die ermittelte Gewichtsmenge mit 20 multipliziert ergibt den prozentualen Gehalt an Unverseifbarem, z. B. 4,87 %. Reine Fettsäurehydrate = 88,80 — 4,87 = 83,93 %[1]).

**Die Ermittlung des Glyzeringehaltes von Fetten und Ölen.** Die Bestimmung der in einem Fett oder Öl enthaltenen Glyzerinmenge erfolgt rechnerisch aus der Verseifungszahl bzw. Esterzahl. Da die Verseifung der Glyzeride durch Kali nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Fett}}{C_3H_5(OR)_3} + \underset{\text{Kali}}{3\,KOH} = \underset{\text{Glyzerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Kaliseife}}{3\,ROK}$$

verläuft, wo R ein beliebiges Fettsäureradikal bedeutet, entsprechen $3 \cdot 56 = 168$ Kalihydrat 92 Glyzerin. Beträgt z. B. die Esterzahl eines Fettes 190, so ist der Glyzeringehalt nach der Gleichung:

$$168 : 92 = 190 : x = \frac{92 \cdot 190}{168} = 10{,}40\ \%.$$

Da in dieser Gleichung $\frac{92}{168} = 0{,}5476$ unveränderlich bleibt, so erhält man den Prozentgehalt an Glyzerin in einem Fett auch durch einfache Multiplikation der durch 10 dividierten Esterzahl mit 0,5476 oder durch Multiplikation der Esterzahl direkt mit 0,05476. Das Verfahren ist sehr einfach und liefert sehr genaue Resultate, wenn nur Triglyzeride vorliegen.

---

[1]) Über die von F. Goldschmidt und G. Weiß abgeänderte Methode Stiepel vgl. Seifenfabrikant 1917, S. 579, auch Deite, Deutsche Waschmittelfabrikation, Berlin 1920, S. 46, ferner über das Verfahren, nach dem im Laboratorium der Seifenherstellungs- und Vertriebsgesellschaft die Untersuchung der Fette ausgeführt ist, die an die arbeitenden Betriebe geliefert wurden, Seifenfabrikant 1918, S. 473, auch Deite, a. a. O. S. 47.

Fette mit höherer Verseifungszahl geben natürlicherweise höhere Glyzerinausbeuten. Die Ausbeute an Glyzerin steigt im allgemeinen gleichmäßig mit der Verseifungszahl an. Kokosöl und Palmkernöl geben daher weit mehr Glyzerin als Talg.

Das Verfahren, das Glyzerin aus der Verseifungszahl resp. Esterzahl zu berechnen, liefert genaue Resultate, sobald nur Triglyzeride vorliegen, nicht aber, wenn wachsartige Körper oder Diglyzeride gegenwärtig sind. In der Natur kommen ja meist nur Triglyzeride vor; Diglyzeride finden wir in unseren technisch hergestellten Fettsäuren. Reimer und Will[1]) fanden das Diglyzerid der Erucasäure in altem Rüböl, das wahrscheinlich ranzig geworden war, wobei sich Erucasäure abspaltete, während sich gleichzeitig Erucin als feste, weiße Masse ausschied. Bei ranzigen Fetten wird man immer gut tun, sich auf die Berechnung der Esterzahl nicht allein zu verlassen.

Eine weitere sehr gebräuchliche Methode, das Glyzerin zu bestimmen, besteht darin, daß man das Fett mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge verseift, den Alkohol durch Eindampfen verjagt, die Seife in Wasser löst, verdünnte Schwefelsäure zusetzt und gelinde kocht, bis sich die Fettsäuren vollständig geklärt haben. Dann läßt man erkalten, filtriert die glyzerinhaltige Flüssigkeit von den erstarrten Fettsäuren ab, kocht die Fettsäuren noch einmal mit Wasser auf, läßt wieder erstarren und vereinigt die filtrierten Waschwässer mit dem ersten Filtrat. Letzteres wird mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Den aus schwefelsaurem Natron und Glyzerin bestehenden Rückstand behandelt man mit Alkohol, welcher das schwefelsaure Natron ungelöst läßt. Die filtrierte alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt und die abermals filtrierte Lösung in einem Platinschälchen auf einem Wasserbade verdunstet.

Die Menge des Glyzerins, das ein Fett zu liefern vermag, in der Weise zu bestimmen, daß man es aus dem Fett abschied, es konzentrierte und dann wog, war früher allgemein üblich — schon Chevreul hat nach dem Verfahren gearbeitet —, aber es ist zu ungenau. Einerseits treten beim Eindampfen der Glyzerinlösung Verluste durch Verflüchtigung des Glyzerins ein, andererseits können in die Glyzerinlösungen fremde Substanzen, mit denen das Fett verunreinigt war, übergehen, so daß ein zu hohes Resultat erhalten wird. Es empfiehlt sich daher, in den Fällen, in denen man sich nicht auf die Berechnung aus der Verseifungszahl resp. Esterzahl verlassen kann, zu den chemischen Methoden, die zur quantitativen Bestimmung des Glyzerins ausgearbeitet sind, seine Zuflucht zu nehmen. Ihre Zahl ist sehr groß. Die wichtigsten sind: das Azetinverfahren, das Bichromatverfahren, das Permanganatverfahren, das Isopropyljodidverfahren und das Azetonverfahren.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 3320.

Das Azetinverfahren ist etwas umständlich; aber es hat den großen Vorzug, daß die Ergebnisse durch Gegenwart von organischen Fremdstoffen, die bei der Verseifung der Fette in das Glyzerin übergehen, in keiner Weise beeinträchtigt werden. Zur Ausführung der Azetylierung ist es erforderlich, zunächst das Glyzerin in konzentrierter Form aus den Fetten abzuscheiden. Dies geschieht nach Lewkowitsch in folgender Weise:

20 g eines Öles oder Fettes werden in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali verseift und der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Die zurückbleibende Seife wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die freigemachten Fettsäuren werden abfiltriert. Das Filtrat wird mit Bariumkarbonat neutralisiert, wobei ein Überschuß des letzteren angewendet wird, und auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Wasser fast ganz verjagt ist. Der Rückstand wird sodann mit einem Gemisch von Äther und Alkohol (1 : 3) ausgezogen, der Ätheralkohol zum größten Teile durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand unter einem Exsikkator getrocknet und dann gewogen. Es ist nicht erforderlich, bis zum konstanten Gewicht zu trocknen, da das vorhandene Glyzerin in dem Rohprodukt nach dem Azetinverfahren genau bestimmt wird. Vgl. S. 320.

Bei dem Kaliumbichromatverfahren wird das Glyzerin in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumbichromat zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert. Der Verbrauch an Oxydationsmittel wird durch Titration mit Ferroammonsulfat bestimmt.

Das Bichromat-Verfahren, das von Legler und Hehner ausgearbeitet ist, wird in der Technik seiner Einfachheit wegen am meisten verwandt. Es hat den Vorzug, daß man das Glyzerin auch in sehr verdünnten Lösungen bestimmen kann. Um den Glyzeringehalt eines Fettes zu bestimmen, wird es auch wieder zunächst verseift und das Glyzerin daraus abgeschieden, wie es beim Azetinverfahren beschrieben ist; doch ist ein Eindampfen des gewonnenen Glyzerins nicht erforderlich. — Wir werden die Ausführung des Verfahrens in dem Abschnitt: „Die Untersuchung des Glyzerins" ausführlich bringen.

Das Permanganatverfahren wurde von Benedikt und Zsigmondy zu einer quantitativen Methode der Glyzerinbestimmung ausgearbeitet. Man verseift 2 bis 3 g des Fettes mit Kalilauge und reinem Methylalkohol, verdunstet den letzteren, löst die Seife in heißem Wasser, zersetzt sie mit verdünnter Salzsäure und erwärmt, bis die freigewordenen Fettsäuren sich als eine klare Ölschicht abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmäßig etwas hartes Paraffin zu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, das durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtriert in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisiert mit Kalilauge und setzt noch 10 g Ätzkali hinzu, worauf die Oxydation mit Permanganat erfolgt. (Siehe: „Untersuchung der Glyzerine".)

Um Glyzerin in Fetten nach Zeisel und Fanto zu bestimmen, werden 20 g Fett mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols säuert man mit Essigsäure an (Salzsäure und Schwefelsäure sind zu vermeiden) und scheidet die Fettsäure in bekannter Weise ab. Einen Teil der so gewonnenen Glyzerinlösung (nicht mehr als 5 ccm, da sonst die Jodwasserstoffsäure zu sehr verdünnt wird) wiegt oder mißt man zur Glyzerinbestimmung. (Siehe: „Untersuchung der Glyzerine".)

Nach dem Extraktionsverfahren von Shukoff und Schestakoff werden die Fettsäuren wie beim Permanganatverfahren beschrieben abgeschieden, die saure Glyzerinlösung wird mit Pottasche alkalisch gemacht, zur Sirupdicke eingedampft und mit Azeton extrahiert. Vgl. S. 332.

Die quantitative Bestimmung von Glyzerin in fetten Ölen mittels Natriumglyzerats. Henrik Bull[1]) ist es gelungen, die früher von ihm angegebene Methode der Glyzerinbestimmung mittels Natriumglyzerats[2]), die in der bisherigen Ausführungsweise nur bei trockenen und fast fettsäurefreien Ölen verwendbar war, durch Entfernung der störenden Fettsäuren zu verbessern. Zur Abscheidung der freien Fettsäuren bedient sich Verfasser einer wässerigen Glyzerinkalilauge, die durch Vermischung von 20 ccm 50 proz. Kalilauge mit 240 ccm Glyzerin und 240 ccm Wasser bereitet wird. Zur Bestimmung werden 10 g des zu untersuchenden fetten Öles in einem 100-ccm-Meßzylinder abgewogen, der Zylinder mit Petroläther bis zur Marke gefüllt und der Inhalt vermischt. Man gibt dann etwa 10 ccm der Glyzerinkalilauge hinzu und mischt durch etwa 10- bis 12 maliges Drehen des Zylinders um 180°. Beim Stehen setzt sich die entstandene Seifenlauge rasch, ohne einen wahrnehmbaren Niederschlag, zu Boden. Um sicher zu gehen, ist es jedoch zu empfehlen, über Nacht stehen zu lassen. Die überstehende Lösung ist dann kristallklar, frei von Fettsäure und wasserfrei. Zur Abscheidung des Natriumglyzerates aus dieser Lösung dienen 2 cm weite Meßröhren, die im oberen verjüngten Teil Marken für 50 ccm tragen. Mittels Pipette werden nun 30 ccm der Petrolätherlösung in die Meßröhre eingeführt, 2 oder 3 ccm Doppelt-Normal-Natriumalkoholat (durch Lösen von 23 g Natriummetall in ganz absolutem Alkohol und Auffüllen auf 500 ccm mit Alkohol bereitet) hinzugefügt und die Röhre bis zur Marke mit Petroläther aufgefüllt. Man vermischt den Inhalt der Röhre und läßt einige Stunden stehen. Der Röhreninhalt trübt sich sofort durch das sich ausscheidende Natriumglyzerat. Bereits nach einer Stunde hat es sich zu Boden gesetzt und die überstehende Lösung ist klar. Es stellt sich allerdings dann eine feinflockige. weiße Ausscheidung ein, die sich besonders beim Drehen der senkrecht stehenden Röhre auch allmählich absetzt; diese letzte Ausscheidung ist aber kein Glyzerat und beeinflußt daher nicht das

[1]) Chem.-Ztg. 1916 (40), S. 690 d. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.
[2]) Chem.-Ztg. 1900 (24), S. 845.

Resultat der Analyse. Die Gesamtmenge des Glyzerins befindet sich am Boden der Röhre als ein schwerer weißer Niederschlag von Mononatriumglyzerat, und die darüber stehende Lösung enthält das überflüssig angewandte Alkali. Die Menge des letzteren bestimmt man durch Titration von 25 ccm dieser Lösung mit $^1/_{10}$-N.-Salzsäure nach Zusatz von Phenolphthalein und jedenfalls soviel neutralem Alkohol, als $^1/_{10}$-N.-Säure verbraucht wird. Der in der Meßröhre verbleibende Rest wird nach dem Umschütteln in einen 200-ccm-Erlenmeyerkolben geschüttet, die Röhre mit $2 \times 10$ ccm Alkohol ausgewaschen, worauf die Titration sofort wie oben ausgeführt wird. Um indessen nicht eine zu große Menge Maßflüssigkeit verwenden zu müssen, tut man gut, von vornherein 5 ccm $^1/_2$-N.-Salzsäure hinzuzufügen und erst dann mit $^1/_{10}$-N.-Säure auf farblos zu titrieren. Ferner hat man zu beachten, daß die mit Alkohol versetzte Flüssigkeit sofort titriert wird, damit nicht das vorhandene Alkali Gelegenheit hat, auf die anwesenden Fettsäureäther verseifend einzuwirken, da man bei Nichtbeachtung dieses Umstandes zu fehlerhaften Resultaten gelangen würde. Bei der Berechnung gibt die Differenz der bei den beiden Titrationen verbrauchten Menge $^1/_{10}$-N.-Säure, multipliziert mit 0,0092, die in 3 g Öl enthaltene Menge Glyzerin an.

Lewkowitsch[1]) hat die Glyzerinprozente, die beim Verseifen von Tri-, Di- und Monoglyzeriden erhältlich sind, berechnet und das Ergebnis in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Glyzeride der | Triglyzerid | Diglyzerid | Monoglyzerid |
|---|---|---|---|
| Essigsäure | 42,20 | 52,27 | 68,65 |
| Buttersäure | 30,46 | 39,66 | 56,80 |
| Valeriansäure | 26,74 | 35,38 | 52,27 |
| Kapronsäure | 23,96 | 31,94 | 48,42 |
| Kaprylsäure | 19,58 | 26,74 | 42,20 |
| Kaprinsäure | 16,67 | 23,00 | 37,40 |
| Laurinsäure | 14,42 | 20,18 | 33,58 |
| Myristinsäure | 12,74 | 17,97 | 30,46 |
| Palmitinsäure | 11,42 | 16,20 | 27,88 |
| Daturinsäure | 10,85 | 15,44 | 26,74 |
| Stearinsäure | 10,34 | 14,74 | 25,70 |
| Ölsäure | 10,41 | 14,84 | 25,85 |
| Linolsäure | 10,48 | 14,93 | 25,99 |
| Linolensäure | 10,55 | 15,03 | 26,14 |
| Rizinolsäure | 9,87 | 14,11 | 24,74 |
| Arachinsäure | 9,45 | 13,52 | 25,83 |
| Erucasäure | 8,74 | 12,57 | 22,33 |
| Cerotinsäure | 7,50 | 10,85 | 19,58 |
| Melissinsäure | 6,60 | 9,79 | 17,49 |
| Hydroxystearinsäure | 9,81 | 14,03 | 24,60 |
| Dihydroxystearinsäure | 9,33 | 13,37 | 23,59 |
| Trihydroxystearinsäure | 8,90 | 12,78 | 22,66 |
| Sativinsäure | 8,51 | 12,24 | 21,80 |
| Linusinsäure | 7,81 | 11,28 | 20,26 |

[1]) A. a. O., S. 307.

Yssel de Schepper und A. Geitel[1]) haben die nachstehende Tabelle berechnet, aus der man den Glyzeringehalt der Fette, wenn man ihre Zusammensetzung kennt, annähernd abschätzen kann:

Fettsäure- und Glyzerinausbeute aus reinen Triglyzeriden.

| Triglyzerid von | Mol.-Gew. der Fettsäuren | Mol.-Gew. der Triglyzeride | Ausbeute in Proz. an | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Fettsäure | Glyzerin |
| Stearinsäure | 284 | 890 | 95,73 | 10,337 |
| Ölsäure | 282 | 884 | 95,70 | 10,408 |
| Margarinesäure | 270 | 848 | 95,52 | 10,850 |
| Palmitinsäure | 256 | 806 | 95,28 | 11,415 |
| Myristinsäure | 228 | 722 | 94,47 | 12,742 |
| Laurinsäure | 200 | 638 | 94,04 | 14,420 |
| Kaprinsäure | 172 | 594 | 93,14 | 15,480 |
| Kapronsäure | 116 | 386 | 90,16 | 23,830 |
| Buttersäure | 88 | 302 | 87,41 | 30,464 |

Einen Vergleich zwischen den berechneten Glyzeringehalten und den in der Praxis effektiv erzielten Glyzerinausbeuten ermöglicht nachstehende von E. Benz[2]) gegebene Aufstellung.

| Name des Fettes | Verseifungs-zahl | Theoretischer Glyzeringehalt % | Theoretischer Glyzeringehalt auf 28° Bé umgerechnet % | Durchschnittlich vorkommender Gehalt an freien Fettsäuren % | Durchschnittliche Glyzerinausbeute in der Praxis als 28° Bé % |
|---|---|---|---|---|---|
| Kokosöl | 250 bis 257 | 13,5 | 15,0 | 2 bis 20 | 12,0 |
| Palmkernöl | 247 „ 250 | 13,0 | 14,7 | 2 „ 10 | 12,1 |
| Palmöl | 200 „ 202 | 10,8 | 12,0 | 12 „ 20 | 8,5 |
| Talg | 195 „ 198 | 10,5 | 11,7 | 1 „ 10 | 10,0 |
| Olivenöl | 185 „ 191 | 9,9 | 11,0 | 3 „ 8 | 10,0 |
| Kottonöl | 191 „ 193 | 10 | 11,5 | 0 „ 2 | 9,9 |
| Leinöl | 190 „ 195 | 10 | 11,5 | 1 „ 3 | 9,5 |
| Sesamöl | 187 „ 190 | 10 | 11,5 | 0,7 „ 17 | 8,0 |
| Erdnußöl | 189 „ 192 | 10 | 11,5 | 6 „ 25 | 7,5 |
| Maisöl | 188 „ 191 | 10 | 11,5 | 0,5 „ 2 | 7,5 |
| Knochenfett | 190 „ 205 | 10 | 11,5 | 10 „ 30 | 7,5 |
| Rizinusöl | 176 „ 180 | 9,5 | 10,5 | 3 „ 6 | 6,5 |
| Tran | 185 „ 190 | 9,9 | 11,0 | 1 „ 5 | 6,5 |

Da keine Fabrikation ganz ohne Verlust verläuft und die Fette und Öle des Handels mehr oder weniger freie Fettsäure enthalten, so erreicht man im Fabrikbetriebe nie die theoretisch berechnete Ausbeute; auffallend ist aber bei den beiden letzten Werten das

[1]) Dingl. pol. J. 245, S. 295.
[2]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3, S. 11.

starke Zurückbleiben der technisch erhaltenen Glyzerinausbeute hinter dem berechneten Resultat, obgleich der Gehalt der betreffenden Rohfette an freier Fettsäure verhältnismäßig gering war. Diese Erscheinung dürfte nach der Ansicht von Benz damit in Zusammenhang stehen, daß die Fettsäuren des Rizinusöls und des Trans das Glyzerinwasser nicht vollständig absetzen, sondern einen Teil hartnäckig in Emulsion zurückhalten. Die Rizinusölsäure ist eine Oxyfettsäure, und ebenso hat der Tran meist einen hohen Gehalt an oxydierten Fettsäuren. Dadurch unterscheiden sich diese beiden Fette von den sonstigen Fettstoffen und lassen ein abweichendes Verhalten voraussehen.

Neuerdings hat J. Kellner[1]) festgestellt, daß die Hydrolyse der Fette im Autoklaven und bei der Spaltung durch Säuren stufenweise unter Bildung von Di- und Monoglyzeriden erfolgt. Werden diese niederen Glyzeride nicht völlig aufgespalten, so entsteht dadurch ein Glyzerinverlust, der die praktische Ausbeute hinter der berechneten zurückbleiben läßt. Solche Verluste wurden von Eisenstein und Rosauer[2]) wirklich beobachtet. „Aus diesem Grunde und wegen der verschiedenen Fähigkeit der einzelnen Fettsäuren, das Glyzerinwasser abzusetzen, sowie des verschiedenen Gehalts der Rohfette an freien Fettsäuren darf man die Glyzerinausbeute nicht schlechthin aus der Säurezahl (Spaltungsgrad) der Fettsäuren berechnen, sondern muß die Ausbeute genau durch Wägung kontrollieren." (Benz.)

Zipser[3]) stellt mittels der bekannten Formeln (3), (10) und (11)[4]) zur Berechnung des Prozentgehaltes an freien Fettsäuren sowie der zu erwartenden Ausbeute an Glyzerin und Gesamtfettsäuren auf Grund der Beziehungen zwischen Neutralfett, Glyzerin und Fettsäuren Gleichungen auf, aus denen sich alle im nachfolgenden angeführten Werte berechnen lassen, wenn man die Säure- und Verseifungszahl des Fettes ermittelt hat. Theoretisch sind diese berechneten Werte bei Abwesenheit von Laktonen und wasserlöslichen Fettsäuren absolut genau, sie zeigen aber gegenüber den in der Praxis sich ergebenden Abweichungen, die indessen so gering sind, daß sie vollkommen vernachlässigt werden können. Die Ursache der Differenzen ist in dem Umstande zu suchen, daß beide Faktoren, nämlich theoretische Ausbeute und Säurezahl der Gesamtfettsäuren, etwas höhere Werte haben, als die in der Praxis erhaltenen. Hier werden nämlich die wasserlöslichen, bzw. flüchtigen Fettsäuren durch Kochen mit Wasser den Gesamtfettsäuren entzogen. Einerseits wird dadurch deren Ausbeute verringert, andrerseits ihre Säurezahl herabgedrückt, die um so höher liegt, je mehr niedermolekulare Fettsäuren, deren niedrigste Glieder durch Kochen mit Wasser gelöst, bzw. ver-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1909, Nr. 113.
[2]) Chem. Revue 1909, S. 127.
[3]) Zipser, Chem. Zeitung 1911, S. 1238.
[4]) Vgl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten.

flüchtigt werden, vorhanden sind. Ihre Menge ist jedoch sehr gering — besonders bei Neutralfetten mit Verseifungszahlen um 200 — und die durch ihr Fehlen sich ergebenden Differenzen so klein, daß keine Rücksicht darauf genommen zu werden braucht. So verhält es sich auch bei den Bestimmungen der Gesamtausbeute, des Prozentgehaltes an Neutralfett und freien Fettsäuren aus Verseifungs- und Säurezahl unter der Annahme, daß die an Glyzerin gebundenen, freien und Gesamtfettsäuren die gleiche Zusammensetzung haben[1]), eine Annahme, die nach Thum bei den meisten Fetten gestattet ist[2]).

Die Formeln, von denen oben gesprochen wird, erläutert Zipser durch drei Beispiele. Sie sind so gewählt, daß beim 1. Beispiel neutraler Talg, beim 2. ein durch Auskochen mittels schwefelsäurehaltigen Wassers gewonnener, teilweise zersetzter Talg, und beim 3. Beispiel Talgfettsäure untersucht wurden, unter der Annahme, daß die verwendeten Proben frei von Verunreinigungen (Wasser, Schmutz, Unverseifbares usw.) waren. In allen drei Fällen ermittelte er die Säure- und Verseifungszahlen der zu untersuchenden Proben. Die Bezeichnungen der einzelnen Werte sind folgende:

Gefundene Säurezahl . . . . . . . . . . . . . . = s
Gefundene Verseifungszahl . . . . . . . . . . = v
Esterzahl (v — s) . . . . . . . . . . . . . . . = d
Säurezahl von 100 % Fettsäure . . . . . . . . = S
Verseifungszahl von 100 % Neutralfett . . . . . = V
Ausbeute an reinen Gesamtfettsäuren in Prozenten = F
Gehalt an reinen, freien Fettsäuren in Prozenten . = f
Gehalt an reinem Neutralfett in Prozenten . . . = N
Gehalt an Glyzerin in Prozenten . . . . . . . . = G
Gesamtausbeute an reinen Fettsäuren und Glyzerin
in Prozenten . . . . . . . . . . . . . . . = A

1. Beispiel: Neutraler Talg.

$$v = 195,\quad s = 0,\quad d = 195.$$

$$F = 100 - 0{,}02258 \cdot d \quad \ldots \quad (1)$$

$$F = 100 - 0{,}02258 \cdot 195 = \mathbf{95{,}60\,\%}$$

$$S = \frac{100\,v}{F} \quad \ldots \quad (2)$$

$$S = \frac{100 \cdot 195}{95{,}60} = \mathbf{204}$$

$$G = 0{,}05466 \cdot d \quad \ldots \quad (3)$$

$$G = 0{,}05466 \cdot 195 = \mathbf{10{,}66\,\%}$$

$$A = F + G = 95{,}60 + 10{,}66 = \mathbf{106{,}26\,\%}.$$

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten.
[2]) Ztschr. angew. Chem. 1890, S. 482.

2. Beispiel: Teilweise zersetzter Talg.

$$v = 196{,}4,\quad s = 32{,}6,\quad d = 163{,}8.$$

$$F = 100 - 0{,}02258 \cdot 163{,}8 = \mathbf{96{,}30\,\%}$$

$$S = \frac{100 \cdot 196{,}4}{96{,}30} = \mathbf{204}$$

$$G = 0{,}05466 \cdot 163{,}8 = 8{,}95\,\%$$

$$A = F + G = 96{,}30 + 8{,}95 = \mathbf{105{,}25\,\%}$$

$$f = \frac{100\,s}{S} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (4)$$

$$f = \frac{100 \cdot 32{,}6}{204} = \mathbf{16{,}0\,\%}$$

$$N = 100 - f \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (5)$$

$$N = 100 - 16{,}0 = \mathbf{84{,}0\,\%}$$

$$d = \frac{N \cdot V}{100},\ \text{daraus}\ V = \frac{100 \cdot d}{N} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (6)$$

$$V = \frac{100 \cdot 163{,}8}{84} = \mathbf{195}.$$

Ist die Verseifungszahl des ursprünglichen reinen Neutralfettes — in diesem Falle $V = 195$ — bekannt, dann genügt die Bestimmung von s. Man rechnet aus V die Werte für F und S nach (1) und (2) aus und erhält aus S und s nach (4) den %-Gehalt an freier Fettsäure.

$$V = 195,\ s = 32\ (\text{bei Neutralfett ist}\ d = V = v)$$

$$F = 100 - 0{,}02258 \cdot 195 = \mathbf{95{,}60\,\%}$$

$$S = \frac{100\,v}{F} = \frac{100 \cdot 195}{95{,}60} = \mathbf{204}$$

$$f = \frac{100\,s}{S} = \frac{100 \cdot 32{,}6}{204} = \mathbf{16{,}0\,\%}.$$

Diesem Gehalt an freien Fettsäuren entspricht die Verseifungszahl $v_1$:

$$v_1 = v + \frac{(S - V)\,f}{100} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (7)$$

$$v_1 = 195 + \frac{(204 - 195) \cdot 16}{100} = \mathbf{196{,}4}.$$

Hat man bei der analytischen Kontrolle des fortschreitenden Verseifungsprozesses im ursprünglichen Fett oder in einer früheren Probenahme v und s bestimmt, dann wird für die weiteren Proben nur s notwendig — vorausgesetzt, daß sie bei alkalischer Verseifung vorerst mit Schwefelsäure zerlegt werden — und es ergibt sich $v_1$ aus (7), wenn man die bereits früher gerechneten Werte für V und S und den nach (4) gefundenen für f einsetzt. Kennt man die Säurezahl S der Gesamtfettsäuren, dann wird ebenfalls nur s ermittelt; man rechnet den Wert für V aus der im nachfolgenden 3. Beispiel

angeführten Formel (8) und setzt ihn in (7) ein. Wenn man nach dem eben Beschriebenen in allen drei Fällen die Verseifungszahl $v_1$ gefunden hat, so erhält man aus dieser und der ermittelten Säurezahl s die Werte für F und G aus (1) und (3), f ist bereits aus (7) zu entnehmen und ergibt von 100 subtrahiert N.

3. Beispiel: Talgfettsäure.

Man kann bei Abwesenheit von Laktonen aus S den Wert für V des ursprünglichen Neutralfettes auf folgende Weise finden:

$$v = 204, \quad s = 204 = S, \quad d = 0$$

$$F = 100 - 0{,}02258 \cdot d, \text{ bei Neutralfett ist } d = V = v,$$

folglich $F = 100 - 0{,}02258 \cdot V$

$$F = \frac{100\,v}{S} = \frac{100\,V}{S}$$

$$\frac{100\,V}{S} = 100 - 0{,}02258 \cdot V$$

daraus $V = \dfrac{S}{1 + 0{,}0002258 \cdot S}$ . . . . . . . . . . . . (8)

$$V = \frac{204}{1 + 0{,}0002258 \cdot 204} = \mathbf{195}.$$

Man ist nun in der Lage, aus V die Ausbeute an Gesamtfettsäuren und Glyzerin des der Säurezahl S entsprechenden ursprünglichen Neutralfettes aus (1) und (3) zu bestimmen.

Wie bereits früher erwähnt, sind obige Formeln nur bei Proben in Anwendung zu bringen, welche keine Verunreinigungen enthalten. Sind jedoch solche vorhanden, dann muß, wenn weder V noch S des reinen Materials bekannt sind, deren Menge ermittelt und in den Formeln berücksichtigt werden. Es soll dies nun unter Beibehaltung obiger drei Beispiele unter der Annahme geschehen, daß die Gesamtverunreinigungen J in jedem Falle z. B. 2,0 % betragen, und im 2. und 3. Beispiel das ursprüngliche Neutralfett dieselbe %-Menge J enthält als die Gesamtfettsäuren. Die aus verunreinigtem Fett sich ergebenden obigen Werte erhalten den Index u.

1. Beispiel: Neutraler Talg.

$$v_u = 191{,}1, \quad s_u = 0, \quad d_u = 191{,}1, \quad J = 2{,}0\,\%.$$

$$F_u = (100 - J) - 0{,}02258 \cdot d_u \quad \text{. . . . .} \quad \text{(I)}$$

$$F_u = (100 - 2{,}0) - 0{,}02258 \cdot 191{,}1 = \mathbf{93{,}69\,\%}$$

$$S_u = \frac{100\,v_u}{F_u} \quad \text{. . . . . . . . . . . .} \quad \text{(II)}$$

$$S_u = \frac{100 \cdot 191{,}1}{93{,}69} = \mathbf{204}$$

$$G_u = 0{,}05466 \cdot d_u \quad \text{. . . . . . . . . . .} \quad \text{(III)}$$

$$G_u = 0{,}05466 \cdot 191{,}1 = \mathbf{10{,}45\,\%}$$

$$A_u = F_u + G_u = 93{,}69 + 10{,}45 = \mathbf{104{,}14\,\%}.$$

2. Beispiel: Teilweise zersetzter Talg.

$$v_u = 192{,}5,\ s_u = 32{,}0,\ d_u = 160{,}5,\ J = 2{,}0\,\%.$$

$$F_u = (100 - J) - 0{,}02258 \cdot d_u$$

$$F_u = (100 - 2{,}0) - 0{,}02258 \cdot 160{,}5 = \mathbf{94{,}38\,\%}$$

$$S_u = \frac{100 \cdot 192{,}5}{94{,}38} = \mathbf{204}$$

$$G_u = 0{,}05466 \cdot 160{,}5 = \mathbf{8{,}77\,\%}$$

$$A_u = F_u + G_u = 94{,}38 + 8{,}77 = \mathbf{103{,}15\,\%}$$

$$f_u = \frac{100\, s_u}{S_u} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(IV)}$$

$$f_u = \frac{100 \cdot 32{,}0}{204} = \mathbf{15{,}69\,\%}$$

$$N_u = (100 - J) - f_u \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(V)}$$

$$N_u = (100 - 2{,}0) - 15{,}69 = \mathbf{82{,}31\,\%}$$

$$d_u = \frac{N_u \cdot V_u}{100},\ \text{daraus}\ V_u = \frac{100\, d_u}{N_u} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(VI)}$$

$$V_u = \frac{100 \cdot 160{,}5}{82{,}31} = \mathbf{195}.$$

Kennt man die Verseifungszahl des reinen oder des mit gleicher %-Menge J verunreinigten Neutralfettes V oder $v_u$, so bestimmt man nur s.

Angenommen, es wäre V bekannt: Aus V nach (1) und (2) erhält man $S = 204$.

$$V = 195,\ s_u = 32{,}0,\ J = 2{,}0\,\%.$$

$$f_u = \frac{100\, s_u}{S} = \frac{100 \cdot 32{,}0}{204} = \mathbf{15{,}69\,\%}.$$

Die $f_u$ entsprechende Verseifungszahl

$$v_{1u} = v_u + \frac{(S - V) \cdot f_u}{100},\quad v_u = \frac{(100 - J) \cdot V}{100}$$

$$v_{1u} = \frac{(100 - J) \cdot V}{100} + \frac{(S - V)\, f_u}{100}$$

$$= \frac{[(100 - J) \cdot V)] + [(S - V) \cdot f_u]}{100} \quad \ldots\ldots \quad \text{(VIIa)}$$

$$v_{1u} = 192{,}5.$$

Weiß man den Wert für $v_u$, dann ergibt sich aus (I) und (II) für $S = 204$

$$v_u = 191{,}1,\ s_u = 32{,}0,\ J = 2{,}0\,\%.$$

$$f_u = \frac{100\, s}{S} = \frac{100 \cdot 32{,}0}{204} = \mathbf{15{,}69\,\%}$$

$$V = \frac{100\, v_u}{100 - J} = \frac{100 \cdot 191{,}1}{100 - 2{,}0} = \mathbf{195}$$

$$v_{1u} = v_u + \frac{(S - V) f_u}{100} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(VIIb)}$$

$$v_{1u} = 191{,}1 + \frac{(204 - 195)\, 15{,}69}{100} = \mathbf{192{,}5}\,.$$

Desgleichen ermittelt man bei der analytischen Kontrolle des fortschreitenden Verseifungsprozesses, wenn $v_u$ und $s_u$ des ursprünglichen, gleiche $^0/_0$ J enthaltenden Fettes oder einer früheren Probenahme, welche bei alkalischer Verseifung vor der Untersuchung mittels $H_2SO_4$ zerlegt wurde, bekannt sind, nur $s_u$, und man erhält $v_{1u}$ aus (VIIb) durch Einsetzen der Werte für J, V, S und $f_u$. Wenn man die Säurezahlen der reinen oder verunreinigten, laktonfreien Fettsäuren, die Werte S oder $s_u$ weiß, dann genügt wieder die Kenntnis von s. Man setzt S bzw. $s_u$ in die unten angeführten Formeln (VIIIa) bzw. (VIIIb), und die daraus resultierenden Werte $V_u$ bzw. $v_u$ in (VIIa) bzw. (VIIb) ein und findet $v_{1u}$. Wenn man nun auf diese Weise in obigen drei Fällen $v_{1u}$ bestimmt hat, so ergeben sich aus $v_{1u}$ und $s_u$ die Gehalte an $F_u$ und $G_u$ aus (I) und (III); $f_u$ ersieht man aus (VIIa) oder (VIIb), $N_u$ rechnet man aus (V).

3. Beispiel: Talgfettsäure (laktonfrei).

Der Wert für die Verseifungszahl des reinen ursprünglichen Neutralfettes V ergibt sich aus $s_u$ wie folgt:

$$v_u = 199{,}9,\quad s_u = 199{,}9,\quad d_u = 0,\quad J = 2{,}0\,^0/_0.$$

Bei Abwesenheit von Neutralfett ist

$$S_u = \frac{100\, s_u}{100 - J} = \frac{100 \cdot 199{,}9}{100 - 2{,}0} = \mathbf{204}$$

$$V_u = \frac{S_u}{1 + 0{,}000\,225\,8 \cdot S_u} \quad \ldots\ldots \quad \text{(VIIIa)}$$

$$V_u = \frac{204}{1 + 0{,}000\,225\,8 \cdot 204} = \mathbf{195}\,.$$

Die Verseifungszahl $v_u$ des gleichprozentig verunreinigten ursprünglichen Neutralfettes erhält man auf folgende Weise:

$$V_u = 199{,}9,\quad S_u = 199{,}9,\quad d_u = 0,\quad J = 2{,}0\,^0/_0$$

$$F_u = (100 - J) - 0{,}022\,58 \cdot V_u,\ \text{bei Neutralfett ist } d_u = V_u$$

$$F_u = \frac{100\, F_u}{S_u} = (100 - J) - 0{,}022\,58 \cdot V_u$$

$$S_u = \frac{100\, S_u}{100 - J} = 204\ V_u = \frac{(100 - J)\, S_u}{100 + 0{,}022\,58\, S_u}$$

$$= \frac{S_u}{1 + 0{,}000\,225\,8 \cdot S_u} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(VIIIb)}$$

$$V_u = \frac{199{,}9}{1 + 0{,}000\,225\,8 \cdot 204} = \mathbf{191{,}1}\,.$$

Nun hat man $V_u$ und $v_u$ berechnet und findet aus (I) und (III) die Ausbeuten an reinen Fettsäuren und Glyzerin. Hat man Interesse daran zu wissen, welche Ausbeuten das dem verunreinigten entsprechende reine Fett ergeben würde, so erfährt man dies bei Kenntnis von J aus den Formeln:

$$F = \frac{100\,F_u}{100 - J}, \quad G = \frac{100\,G_u}{100 - J}, \quad f = \frac{100\,f_u}{100 - J}, \quad N = 100 - f.$$

Liegt ein verunreinigtes Fett zur Analyse vor und man kennt V oder S des reinen Fettes, dann kann man die äquivalente %-Menge Gesamtverunreinigungen im ursprünglichen Neutralfett ermitteln. Da bei reinem Neutralfett d = V ist, so rechnet sich durch Einsetzen von V für d in Gleichung (1) der Wert für F und für J, da

$$100 - J = \frac{100\,F_u}{F}; \quad J = 100 - \frac{100\,F_u}{F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9);$$

ist die Säurezahl S der laktonfreien reinen Gesamtfettsäuren gegeben, so rechnet man V aus (8) und verfährt wie oben. Es wird bei den verunreinigten Proben des 2. und 3. Beispiels in der Regel wissenswert sein, zu erfahren, welche Werte dem mit äquivalenter %-Menge J verunreinigten ursprünglichen Fett zukommen. Obzwar bei den in normalen Grenzen liegenden Verunreinigungen die Fehler verschwindend klein sind, und sich keine nennenswerten Differenzen ergeben, wenn man diese %-Mengen J annimmt, so kann dieser Punkt doch auch berücksichtigt werden. In einem solchen Falle errechnet man die dem ursprünglichen verunreinigten Fett des teilweise zersetzten bzw. den Gesamtfettsäuren entsprechende äquivalente %-Menge J aus (9). Wenn man nun den erhaltenen Wert von 100 subtrahiert, so ist die Differenz gleich den Prozenten reinen Neutralfettes, das mit V multipliziert die Verseifungszahl $v_u$ gibt, aus der man die übrigen Werte leicht berechnen kann.

## 3. Die Fette und Öle für die Stearin-, Glyzerin- und Seifenfabrikation.

Die Stearinfabrikation hat die Aufgabe, aus den Fetten Fettsäuren in einer Form zu gewinnen, die sie als Kerzenmaterial geeignet macht. Zu dem Zweck werden die Fette gespalten und danach die gewonnenen Fettsäuregemische zuerst einer kalten und darauf einer warmen Pressung unterworfen und auf diese Weise in einen festen Anteil, der als Kerzenmaterial dient, das „Stearin“, und einen flüssigen, das „Olein“, zerlegt. Letzteres findet hauptsächlich in der Seifenfabrikation Verwendung. Naturgemäß werden in den Stearinfabriken vorwiegend harte Fette verarbeitet, in erster Linie Talg, Knochenfett und Palmöl, in geringerer Menge Pflanzentalg, Sheabutter und Mowrahfett, in Amerika auch Schmalz, auch gehärtete Öle und Fette, diese besonders in den letzteren Jahren.

Die Seifenfabrikation kann, den verschiedenen Handelsseifen entsprechend, alle Arten Glyzeride verwenden, wobei natürlich die einen geeigneter sind als die anderen. Ihr kommt es darauf an, daß die Fette resp. Öle leicht verseifbar sind und gute, haltbare Seifen liefern.

Die Glyzerinfabrikation hat das Interesse, möglichst viel und möglichst reines Glyzerin aus Fetten zu erhalten; da dieses aber in verhältnismäßig geringer Menge in diesen enthalten ist, so wird die Gewinnung von Glyzerin niemals Hauptzweck einer Fabrik, sondern letzteres nur Nebenprodukt sein und die Glyzerinfabrikation immer von der Stearinfabrikation und der Seifenfabrikation abhängig bleiben.

Nachfolgend sollen die technischen Fette und Öle in ihrem Verhalten in die für die Glyzeringewinnung in Frage kommende Industrie kurz besprochen und dabei in Tierfette, Pflanzenfette, Abfallfette und gehärtete Fette eingeteilt werden.

## a) Tierfette.

**Talg.** Der Talg war früher das Hauptfett der deutschen Seifenfabrikation und der deutschen Stearinfabrikation; er hat für diese Industriezweige sehr an Bedeutung verloren, seitdem die Speisefettfabrikation eifrig bemüht ist, ihn zu verwerten.

Mit dem Namen „Talg“ bezeichnet man die Fettmassen, die sich bei den Wiederkäuern, namentlich den gemästeten, in reichlicher Menge in der Bauchhöhle, im Netz, in der Umgebung der Nieren usw. finden. Man unterscheidet im Handel Rindertalg von Stieren, Ochsen, Kühen und Kälbern und Hammeltalg oder Schöpsentalg von Hammeln, Schafen und Ziegen. Hauptproduktionsländer für Talg sind Australien, Südamerika und die Vereinigten Staaten von Nordamerika. Während die inländischen Rindertalge, frisch geschmolzen, weiß, neutral und frei von unangenehmem Geruch sind, sind die importierten Produkte, sofern sie ungebleicht sind, meist hellgelb bis stark gelb gefärbt und mehr oder weniger stark riechend. Die geringen Sorten Austral- und La Plata-Talg sind gewöhnlich stark sauer, und ein Gehalt an freier Fettsäure von 25 % gehört nicht zu den Seltenheiten. Hammeltalg ist gelblich weiß, härter als Rindertalg; er hat aber den Übelstand, daß er, namentlich bei längerem Lagern, einen eigentümlich unangenehmen Geruch annimmt, der ihn zur Herstellung von Toiletteseifen unbrauchbar macht; dagegen eignet sich Australhammeltalg vorzüglich als Zusatz zu Olein beim Sieden gekornter Textilseifen, auch sogenannter Alabasterseifen oder Salmiak-Terpentinschmierseifen aus Baumwollsaatöl.

Der Talg besteht aus Stearin, Palmitin und Olein. Ihre Mengen sind in dem Fett von den verschiedenen Körperteilen eines Tieres verschieden. In der Regel ist er aus 45 bis 50 % Glyzeriden fester Fettsäuren und 50 bis 55 % Olein zusammengesetzt.

Die Verseifungswerte der verschiedenen Talgsorten zeigen keinen großen Unterschied, was sich leicht daraus erklärt, daß Ölsäure und Stearinsäure fast die gleichen Mengen Alkali binden. Es beansprucht nämlich: 1 g Ölsäure 198,7 mg, 1 g Palmitinsäure 218,9 mg und 1 g Stearinsäure 197,3 mg Ätzkali zur Verseifung. Die Jodzahl von Talg bestimmte Hübl zu 40,0, Demski und Morawski die Jodzahl der aus Talg abgeschiedenen Fettsäuren zu 25,9 bis 32,8. Der Erstarrungspunkt des Rindertalgs liegt bei 35 bis 27° C, der des Hammeltalgs bei 36 bis 32° C.

Die Beurteilung des Talges erfolgt im Handel, abgesehen von der Farbe, jetzt meist nach dem sogenannten Talgtiter, d. h. nach dem Erstarrungspunkt seiner Fettsäure. Er soll beim Rindertalg zwischen 43,5 und 45° C und beim Hammeltalg zwischen 45 und 46° C liegen.

Der Talg kommt häufig durch Wasser, Schmutz, Hautteile usw. verunreinigt in den Handel. Man ermittelt dies nach der S. 34 angegebenen Methode. Er wird ferner häufig mit billigeren Fetten, wie Knochenfett, Darmfett, Fett aus Küchenabfällen, Rückstände von der Margarinefabrikation usw. verfälscht. Diese Verfälschungen sind nicht immer mit Sicherheit nachzuweisen. Am besten dienen Schmelzpunktbestimmungen (nach Wolkenhaar soll Talg, dessen Schmelzpunkt unter 40° C liegt, nicht mehr zugelassen werden); zweckmäßig ist es aber, nicht den Schmelzpunkt des Talges selbst, sondern den der daraus abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen, da die Schmelzpunktbestimmung des Fettes, wie schon erwähnt, je nach der angewandten Methode, ziemlich verschiedenartige Werte ergibt. Der Erstarrungspunkt der aus Talg abgeschiedenen Fettsäuren darf nach Dalican nicht unter 44° C betragen.

Die verschiedenen Körperteile eines Rindes zeigen eine ziemlich verschiedene Zusammensetzung, wie dies aus Untersuchungen von Leopold Mayer hervorgeht. Die in nachstehender Tabelle enthaltenen Daten hat er in dem Fett eines dreijährigen ungarischen Ochsen ermittelt:

| Bezeichnung des Talgs | Glyzerin in Proz. | Fettsäure in Proz. | 1 g Fett benötigt mg KOH | 1 g Fettsäuren benötigt mg KOH | Schmelzpunkt des Fettes nach Pohl in °C | Erstarr.-Punkt des Fettes nach Pohl in °C | Schmelzpunkt der Fettsäuren nach Pohl in °C | Erstarr.-Punkt der Fettsäuren n. Dalican in °C | Stearin von 54,8 °C Schmelzpunkt in Proz. | Ölsäure von 5,4 °C Erstarr.-Punkt in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eingeweidefett . | 8,6 | 95,7 | 196,2 | 201,6 | 50,0 | 35,0 | 47,5 | 44,6 | 51,7 | 48,3 |
| Lungenfett . . | 8,6 | 95,4 | 196,4 | 204,1 | 49,3 | 38,0 | 47,3 | 44,4 | 51,1 | 48,9 |
| Netzfett . . . | 8,7 | 95,8 | 193,9 | 203,0 | 49,6 | 34,5 | 47,1 | 43,8 | 49,0 | 51,0 |
| Herzfett . . . | 8,8 | 96,0 | 196,2 | 200,3 | 49,5 | 36,0 | 46,4 | 43,4 | 47,5 | 52,5 |
| Stichfett . . . | 8,8 | 95,9 | 196,8 | 203,6 | 47,1 | 31,0 | 43,9 | 40,4 | 38,2 | 61,8 |
| Taschenfett . . | 9,0 | 95,4 | 198,3 | 199,6 | 42,5 | 35,0 | 41,1 | 38,6 | 33,4 | 66,6 |

Talg findet in der Seifenfabrikation Verwendung zu Kernseifen, Eschweger Seifen und Naturkernseifen. Er verseift sich nur mit schwachen Laugen; hat man nur dieses Fett im Ansatz, so ist, je

nachdem der Talg frischer oder älter ist, zu Anfang eine Lauge von 8 bis 10° Bé erforderlich. Mit dieser bildet er leicht eine Emulsion, die in eine chemische Verbindung übergeht, sobald es zum Sieden kommt. Fährt man mit dieser Lauge fort, fertig zu sieden, so erhält man damit schon einen zähen, dicken Seifenleim, wie dies bei keinem andern Fette der Fall ist. In der Regel siedet man jedoch nicht mit so schwacher Lauge weiter, sondern nimmt 12- bis 15grädige, bis die Verbindung einen klaren, zähen Schleim bildet, dessen vollständige Abrichtung durch ein graues Rändchen, das sich rasch auf dem Spaten bilden muß, sich kennzeichnet.

Während die meisten Fette, wenn einmal die Verbindung mit Lauge eingeleitet ist, sehr gut und rasch die weitere noch erforderliche Lauge aufnehmen, geht dies bei Talg nur allmählich vor sich; man ist gezwungen, die Lauge nur nach und nach zuzugeben. Bei raschem Zugeben der Lauge kann es kommen, daß man einen Seifenleim im Kessel hat, welcher, trotzdem er Schärfe zeigt, noch trübe und ungesättigt ist. Diesem Übelstand ist am besten durch Zusatz von etwas schwacher Lauge bei mäßigem Feuer abzuhelfen. Der Leim wird sich dann allmählich klären, bis alle Schärfe verschwunden ist, und erst dann wird sich herausstellen, wieviel Lauge noch zur vollständigen Verseifung notwendig ist. Es kann ferner leicht vorkommen, daß man durch Zugeben von zu starker Lauge, etwa von 20° Bé und darüber, den Verband wieder vollständig stört, so daß Lauge abläuft. Hier kann ebenfalls nur schwache Lauge oder Wasser bei langsamem Sieden helfen. In ganz schwierigen Fällen führt eine längere Unterbrechung des Siedens und Überspritzen der Seife mit Wasser immer zum Ziele.

Viel schneller und sicherer als auf freiem Feuer geht die Verseifung mit direktem Dampf vor sich. Auf diese Weise läßt sich ein großer Ansatz in kurzer Zeit in einen klaren, schaumfreien Leim umwandeln, der, richtig ausgesalzen, auch einen schaumfreien, fertigen Kern auswirft, so daß ein Klarsieden für die meisten Zwecke nicht weiter erforderlich ist.

100 kg Talg geben, mit Natronlauge verseift, im höchsten Falle eine Ausbeute von 165 kg, doch erhält man bei so hoher Ausbeute stets eine sehr konsistenzlose, wasserhaltige Seife.

Wird der Talg in den Stearinfabriken nach dem gemischten System verarbeitet, d. h. zuerst im Autoklaven gespalten, und die gewonnene Fettsäure dann noch azidifiziert und destilliert, so wird er meist nur geschmolzen und ohne vorhergehende Läuterung in den Autoklaven gefüllt, obwohl es auch hier von großem Vorteil ist, ihn zuvor zu läutern, da das Spaltmittel auf reine Fette weit besser einwirkt, als auf unreine, und besonders die gefürchtete Emulsion von Glyzerinwasser mit Fettsäure vermieden wird. Unbedingt geboten erscheint daher eine Läuterung mit verdünnter Schwefelsäure, wenn die im Autoklaven gewonnene Fettsäure direkt weiter zu Stearin verarbeitet oder der Seifenfabrikation zugeführt werden

soll. Zur Läuterung wird der in Abb. 1 abgebildete Spitzkessel mit sehr hohem zylindrischen Oberteil benutzt, der innen mit ca. 4 mm starkem Bleiblech ausgeschlagen ist und eine Bleischlange mit Löchern zur Einführung von Dampf und auch von komprimierter Luft, wenn solche im Betrieb vorhanden ist, enthält. Ist letztere nicht vorhanden, so wird ein Rührgebläse an die Schlange angeschlossen. Außerdem ist noch eine geschlossene verbleite Schlange zum Erhitzen erforderlich. Das Öl wird in das Läuterungsgefäß, das zweckmäßig möglichst hoch gestellt wird, mit Hilfe einer Pumpe geschafft. Das Saugrohr dieser Pumpe ist mit Siebkorb versehen, um grobe Verunreinigungen des Fettes abzuhalten.

„Man trägt die für eine Spaltung notwendige Menge Fett in den Spitzkessel, kocht es mit offenem Dampf auf und setzt auf 2500 kg Fett 20 kg Schwefelsäure von 50° Bé zu. Die Schwefelsäure darf nicht stärker als 60° Bé sein, weil sie sonst das Fett bräunt; aber 50° Bé genügen vollkommen. Das Fett soll $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde mit dem Säurewasser durchwallen, ohne zum Sieden zu kommen; die richtige Temperatur ist 50 bis 70° C. Dann läßt man absitzen, zieht das Säurewasser ab und wäscht nochmals unter Zugabe von einigen 100 l Wasser mit offenem Dampf $^1/_4$ Stunde aus. Hierauf wird das Wasser abgezogen und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Von Vorteil ist es, wenn das Fett einige Stunden absitzen kann, damit die Säure sich vollständig ausscheidet, da diese bei der Autoklavenbehandlung schädlich wirkt. Das gut ausgewaschene Öl kann zur Spaltung in den Autoklaven abgelassen werden."

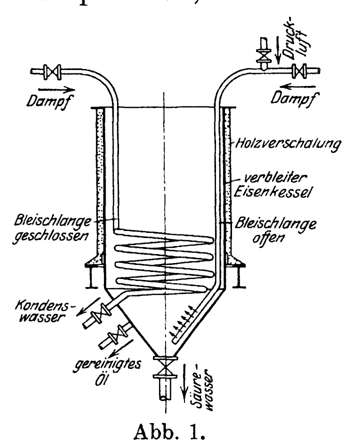


Abb. 1.

Talg hat einen Glyzeringehalt von 10,5%, wovon, je nach der Art der Spaltung, 88 bis 90% als Glyzerin von 28° Bé gewonnen werden.

**Schweinefett.** Beim gemästeten Schwein findet sich unter der Haut eine dicke Fettablagerung, der Speck; außerdem sind Fettablagerungen in der Bauchhöhle, im Netz, an den Nieren usw. Während ersterer im frischen oder geräucherten Zustande fast ausschließlich als Nahrungsmittel dient, findet das letztere Fett, wenn es von den Grieben ausgelassen ist, vielfach zu andern Zwecken Verwendung und bildet als Schmalz einen nicht unwichtigen Handelsartikel. Es dient zur Darstellung von Salben, Pomaden und Toiletteseifen und zum Einschmieren von Lederwerk; in Amerika ist es auch Material für die Stearinfabrikation. Während bei uns das Schmalz allgemein auf freiem Feuer ausgeschmolzen wird, soll das Ausschmelzen in den großartigen Schweineschlächtereien Nordamerikas vielfach mit gespannten Dämpfen von 110 bis 115° C erfolgen.

Das Schweinefett ist von körniger, salbenartiger Konsistenz, rein weiß und angenehm schmeckend; an der Luft wird es ziemlich rasch gelb und ranzig. Es besteht aus den Glyzeriden der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, sowie aus geringen Mengen Linolsäure und vielleicht auch Linolensäure. Den Schmelzpunkt des Schweineschmalzes findet man außerordentlich verschieden angegeben; die Angaben schwanken von 26 bis 42° C. Dies dürfte, abgesehen von der Verschiedenartigkeit der Bestimmungsmethoden, daher rühren, daß das Fett von den verschiedenen Körperteilen verschieden hart ist. Am härtesten ist das Liesenfett, das ungefähr 62% Olein und 38% Stearin und Palmitin enthält. Dann folgt das Rückenfett, während das Bauchfett das weichste ist. Das geschmolzene Schweinefett erstarrt sehr langsam und gewinnt erst nach längerer Zeit seine natürliche Festigkeit wieder. Der Erstarrungspunkt liegt bei 27 bis 29,9° C. Die Verseifungszahl ermittelte Valenta zu 195,3 bis 196,6; die Jodzahl wurde zu 53 bis 76,9 ermittelt, der Erstarrungspunkt der Fettsäuren liegt bei 41 bis 42° C.

Das Schweineschmalz kommt häufig verfälscht im Handel vor. Das Hauptverfälschungsmittel ist Wasser. Um das Fett fähig zu machen, größere Quantitäten davon aufzunehmen, setzt man etwas Alaun oder Kalk oder Borax zu. 1% Kalkhydrat oder 2 bis 3% Alaun verdecken schon 10 bis 12% Wasser. Läßt man das Fett zergehen und wieder erkalten, so setzen sich die fremden Körper unten ab und können leicht nachgewiesen werden.

Bevor die bedeutende Zollerhöhung auf Schmalz eintrat (1878), wurden große Mengen amerikanisches Schweineschmalz in deutschen Seifenfabriken verarbeitet. Es verhält sich den Laugen gegenüber ähnlich wie Talg; je älter und ranziger es ist, um so leichter geht die Verseifung vor sich, während frische, neutrale Fette zu Anfang eine schwache Lauge erfordern. Sehr beliebt war dies Fett für die Herstellung glattweißer Kernseifen. Gibt Schweinefett an und für sich eine sehr weiße Seife, auch wenn es infolge schlechter Behandlung eine gelbliche oder schmutziggraue Farbe angenommen hat, so ist es doch infolge der Speckigkeit und der etwas weichen Beschaffenheit der Seife mehr zur Verarbeitung in Gemeinschaft mit Kernöl und Kokosöl, die eine magere und spröde Seife geben, geeignet, so daß sich letztere Fette mit ersterem in ihren Eigenschaften vorzüglich ergänzen. Schon $^1/_3$ oder besser $^2/_5$ Schmalz im Ansatz genügen, um eine schöne, feste und auch zarte Seife zu geben. Heute findet gutes Schmalz nur noch zu Toiletteseifen Verwendung. Bei den kaltgerührten Kokosseifen kann es bis zur Hälfte des Ansatzes genommen werden und wirkt dann bedeutend verbessernd auf diese Seifen.

Von den Abdeckereien erhält man öfter noch Schweinefett, das meist dunkel gefärbt und übelriechend ist. Es leistet zu Eschweger Seifen, wenn es mit zu Kern vorgesotten wird, vorzügliche Dienste, besonders bei reichlichem Kernöl im Ansatz, da sich diese beiden Fette auch hier in ihren Eigenschaften trefflich ergänzen. Auch hier würde der geeignetste Ansatz 2 Teile Schmalz auf 3 Teile Kernöl

oder 3 Teile Schmalz auf 5 Teile Kernöl sein. Ein größerer Ansatz von Schmalz könnte leicht ein weiches oder fleckiges Produkt ergeben.

Die Ausbeute an reiner Kernseife dürfte wohl meist 155 % erreichen; doch ist zu beachten, daß, je weicher ein Fett, also je geringer der Gehalt an festen Fettsäuren ist, um so niedriger die Ausbeute an reiner Kernseife ausfällt.

Eine Angabe über die Glyzerinausbeute bei Schweinefett ist wohl deswegen in der Literatur nicht zu finden, weil dieses doch nur in stark ranzigem Zustande und dann meist nur direkt zur Seifenherstellung verwendet wird.

**Knochenfett.** Das durch Auskochen frischer Knochen mit Wasser gewonnene Knochenfett ist von weißer bis gelblicher Farbe von schwachem Geruch und Geschmack und weicher Konsistenz. Da es, gut gereinigt, schwer ranzig wird, bildet es eine gute Maschinenschmiere und gelangt nicht in die Seifen- und Stearinfabriken. Das meiste Knochenfett wird als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von Knochen auf Knochenmehl und Knochenkohle gewonnen. Die Knochen werden vor ihrer mechanischen Zerkleinerung entweder gleich „gedämpft“, wobei die Fettgewinnung erfolgt, oder sie werden vor dem „Dämpfen“ in besonderen Apparaten zur Fettextraktion mit Benzin oder einem anderen flüchtigen Fettlösungsmittel behandelt. Das Dämpfen besteht darin, daß die Knochen in geschlossenen eisernen Zylindern einige Stunden einem Dampfdruck von 4 Atmosphären ausgesetzt werden. Aus der dann abgelassenen Brühe, die Fett, Leim und Unreinigkeiten enthält, scheidet sich beim Stehen das Fett oben ab. Es wird nach dem Erkalten abgeschöpft und nochmals umgeschmolzen. Das so gewonnene Fett ist das „Naturknochenfett“. Es fällt, je nach der Beschaffenheit der verarbeiteten Knochen, sehr verschieden aus. Da in den Knochenmehlfabriken meist alte, z. T. faulige Knochen verarbeitet werden, ist das Fett meist mehr oder weniger dunkel gefärbt und enthält größere Mengen freier Fettsäuren, häufig auch Kalkseifen, die durch Einwirkung der Fettsäuren auf die Knochensubstanz entstanden sind. Bei der Extraktion mit Benzin wird das Fett vollständiger aus den Knochen gewonnen als beim Dämpfen; aber es zeigt den Übelstand, daß es meist sehr dunkel gefärbt ist, einen durchdringenden, unangenehmen Geruch hat und fettsauren Kalk enthält, der gleichzeitig einen größeren Wassergehalt ermöglicht. Das durch Extraktion gewonnene Knochenfett wird gewöhnlich als „Benzinknochenfett“ bezeichnet, auch wenn es durch ein anderes Extraktionsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff oder eventuell mit „Tri“ erhalten worden ist. Das gewöhnliche Knochenfett des Handels läßt sich häufig schwer, bisweilen gar nicht bleichen. Je höher der Prozentgehalt an freien Fettsäuren ist, um so größer werden die Schwierigkeiten, die sich dem Bleichen entgegenstellen. Nach Lewkowitsch[1]) lassen sich Produkte, die mehr

[1]) Chem. Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 2. Bd., S. 389, Braunschweig 1905.

als 50% freie Fettsäure enthalten, nicht mehr, Extraktionsfette überhaupt nicht mit Erfolg bleichen. Selbst wenn eine Bleichmethode zu einem anscheinend guten Resultat geführt hatte, traten die dunkle Farbe und der unangenehme Geruch bald nach dem Bleichen wieder auf. An der Schwierigkeit, Fett mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren zu bleichen, sind wohl letztere selbst weniger schuld, als der Umstand, daß Fette mit so hohem Gehalt an freien Fettsäuren aus alten Knochen gewonnen sind, in denen das Fett bereits weitgehende Selbstzersetzung erfahren hatte. Heute ist man wohl durch Verbesserung der Bleichmethoden dahin gekommen, daß sich Naturknochenfett verhältnismäßig leicht, Benzinknochenfett zwar erheblich schwieriger, aber doch in den meisten Fällen bleichen, wenigstens erheblich in der Farbe verbessern läßt.

Das Knochenfett wird entweder mit Bleicherde, Walkerde, Fullererde, Floridaerde oder Tonsil[1]) oder, wenn diese Bleiche nicht zum Ziel führt, mit bleichenden Chemikalien behandelt, namentlich mit Kaliumbichromat und Salz- oder Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Ein vorzügliches Bleichmittel ist das R. Volland[2]) patentierte Bleichverfahren mit Bariumsuperoxyd[3]).

Die im Handel vorkommenden Knochenfette zeigen sehr verschiedene Schmelzpunkte (von 20 bis 28° C), was bei einem solchen Abfallfett leicht erklärlich ist. Den Schmelzpunkt der Fettsäure von Knochenfett, das aus frischen Knochen gewonnen war, ermittelte Hübl zu 30° C, den Erstarrungspunkt zu 28° C (Bestimmung nach dem Pohlschen Verfahren), die Verseifungszahl Valenta zu 190,9. Der Glyzeringehalt der Knochenfette ist sehr verschieden ermittelt. Während er von einer Seite bei Naturknochenfett zu 10,2% und bei Benzinknochenfett zu 7,5 bis 8% gefunden wurde, fand G. Seifert bei Naturknochenfett 9 bis 10% und bei Extraktionsknochenfett nur 3 bis 4%. Der oben genannte Chemiker hat in einer großen Anzahl von Knochenfetten verschiedener Herkunft den Trockenverlust bei 100° C, den Aschengehalt, den Gehalt an Nichtfetten, die Säurezahl (S.Z.), die Verseifungszahl (V.Z.), die Ätherzahl, den Gehalt an Neutralfett, die Hehnerzahl und den Glyzeringehalt bestimmt[4]). Wir geben nachstehend eine Zusammenstellung seiner Arbeiten, indem wir die Anzahl der untersuchten Knochenfette und

[1]) Tonsil ist ein Fabrikat der Firma Tonwerk Moosburg, A. &M. Ostenrieder, Moosburg a. d. Isar (Bayern). Es ist ein sehr gutes Bleichmittel für Fette und Öle, auch Mineralöle, und wird in vier Marken geliefert: X 15, AC, AC II und AC III. Davon ist X 15 schwach alkalisch und soll neutralisierend wirken; dagegen zeigt AC eine leicht saure Reaktion, die bei verschiedenen Produkten die Entfärbung wesentlich fördern soll, während AC II und AC III neutral sind. Nach Béla Lach besteht das Tonsil in der Hauptmasse aus Kieselsäurehydrat und Tonerdehydrat, und nach ihm ist hauptsächlich das Kieselsäurehydrat das entfärbende und bleichende Prinzip des Tonsil.

[2]) D. R. P. Nr. 222669.

[3]) C. H. Keutgen hat sich sehr eingehend mit dem Bleichen von Knochenfetten beschäftigt. Seifenfabrikant 1916, S. 894 ff.; Deite, Waschmittelfabrikation, Berlin 1920, S. 19.

[4]) Seifens.-Ztg. 1913, S. 6—8, 71—72, 121—123.

die bei ihnen ermittelten niedrigsten und höchsten Werte unter Fortlassung der Hehnerzahl anführen, und verweisen wegen der einzelnen Analysen auf die Originalarbeit.

| Knochenfette | Trockenverlust bei 100° C | Asche | Unverseifbares | Nichtfette | S.Z. | V.Z. | Äth.Z. | Neutralfett | Glyzerin |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 böhmische | 0,08—3,18 | 0—1,3 | 0,31—1,6 | 1,77—5,22 | 13,6—119,7 | 181,8—200,1 | 76,6—182,0 | 40,1—93,2 | 4,94—7,18 |
| 13 mährische | 0,91—2,1 | 0,12—1,7 | 0,5—1,28 | 2,36—4,27 | 62,2—108,6 | 182,2—198,7 | 89,5—171,3 | 46,7—68,9 | |
| 2 schlesische | 1,3—1,7 | 0,13—1,7 | 0,85—1,14 | 2,68—4,14 | 84,5—87,6 | 179,1—196,0 | 95,0—109,0 | 56,5—57,5 | 5,2—6,0 |
| 5 galizische | 1,12—2,1 | 0,04—1,4 | 0,77—1,4 | 2,34—3,06 | 67,9—111,6 | 192,4—196,6 | 83,8—125,3 | 44,2—66,0 | 4,81—6,85 |
| 1 niederöstr. | 2,3 | 0,03 | 1,19 | 3,3 | 41,24 | 169,6 | 148,9 | 79,4 | 8,16 |
| 1 französisch. | 0,8 | 0,07 | 0,8 | 1,67 | 114,3 | 196,0 | 81,7 | 43,0 | 5,74 |
| 6 deutsche | 0,51—1,91 | 0,14—1,94 | 0,55—3,2 | 2,07—5,04 | 21,6—88,3 | 188,1—198,5 | 99,8—173,0 | 55,9—89,2 | 5,46—9,46 |
| 1 kaliforn. | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 1,67 | 114,3 | 196,0 | 81,7 | 43,0 | 4,46 |
| 20 nordamerk. | 0,37—1,9 | 0,2—3,8 | 0,9—3,2 | 2,13—4,6 | 28,8—123,7 | 182,0—201,3 | 71,99-161,0 | 38,2—85,6 | 4,36—8,81 |

Benz[1]) fand in 42 untersuchten Proben von deutschem Benzinknochenfett 20,5 bis 56,2 % und 41 Proben von amerikanischem Benzinknochenfett 8,3 bis 54,6 % freie Fettsäuren.

Die Knochenfette sind meist mehr oder weniger dunkel gefärbt. Um daraus eine helle Fettsäure zu erhalten, empfiehlt es sich, sie vor der Spaltung mit Bichromat zu bleichen. Das Fett wird erst mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und das Wasser gut abgezogen. Dann werden auf je 100 kg Fett $^1/_2$ kg Bichromat, das in $1^1/_2$ kg Wasser gelöst wurde, und 2 kg Salz- oder Schwefelsäure hinzugegeben. Sodann wird mit dem Rührgebläse durchgearbeitet, bis die Bleichung genügend ist, hierauf mit schwefelsäurehaltigem und schließlich mit reinem Wasser nachgewaschen. — Fettsäuren können auf diese Weise nicht gebleicht werden, da der von gelöstem Chromoxyd herrührende Stich ins Grüne sich nicht auswaschen läßt.

Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron macht auf eine Verunreinigung aufmerksam[2]), die sich zuweilen in Fetten findet, welche mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert sind. Enthält das Ausgangsmaterial Eisen, so tritt eine teilweise Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs unter Bildung von Perchloräthan ein. Da Rohknochen oft durch Eisenstücke verunreinigt sind, findet sich das Trichloräthan besonders häufig in „Tetraknochenfett". Bei der Spaltung des Fettes durch basische Agenzien, wie Magnesia und Zinkoxyd, wird das Perchloraethan durch das Oxyd unter Bildung eines löslichen Chlorids, das in das Glyzerin übergeht, angegriffen. So ergeben derartige Fette oft sehr aschenreiche Glyzerine. Ein Gehalt von 0,2 % Perchloräthan im Fett führt bereits zu einem Aschengehalt von 3 % in Glyzerin. Man sieht daher von einer Verarbeitung von Tetrafetten besonders im Autoklaven ab, wenn eine Vorprüfung des Fettes die Abspaltung löslicher Chloride anzeigt. Zu dieser Vorprüfung verseift man eine Probe des Fettes mit Ätzkali und zersetzt die gebildete Seife mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Das vom Fett getrennte

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Chemie und Technologie der Öle und Fette, Bd. 3, S. 10, Leipzig 1910.

[2]) Mitteilung der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Seifens.-Ztg. 1908, S. 40.

wässerige Filtrat darf mit Silberlösung sich nur schwach trüben. Bei Bildung eines stärkeren Niederschlags ist das Fett geringer zu bewerten.

Das Knochenfett findet für sich allein bei der Seifenfabrikation wenig oder gar keine Verwendung; wohl aber dient es in Gemeinschaft mit anderen Fetten vielfach zu Kern- und Eschweger Seifen. Sehr bedeutend ist sein Gebrauch zu Harzkernseifen, während es zu glattweißen Kernseifen weniger geeignet ist, da auch das beste Knochenfett nicht die reine weiße Farbe gibt, die gerade bei dieser Seife so sehr begehrt ist. Auch zu Schmierseifen ist das Knochenfett mit verwendbar. Zu gekörnten Seifen können hellere Knochenfette ganz gut Verwendung finden, aber nur dann, wenn das Aussehen der Seife erst in zweiter Linie steht, wie es meist bei Textilseifen der Fall ist, da auch das hellste Knochenfett immerhin eine dunkle Seife gibt. Bei Ölseife kann man im Sommer geringe Mengen mit Leinöl verarbeiten.

Da die Knochenfette des Handels viel freie Fettsäuren enthalten, so verbinden sie sich leicht mit stärkeren Laugen, die einen großen Gehalt an kohlensauren Alkalien haben. Im übrigen aber ist die Beschaffenheit dieser Fette eine außerordentlich verschiedene. Es kommen Knochenfette vor, die in Farbe und Konsistenz fast geringerem Talg gleichen und daher ein sehr gutes Material für die Seifenfabrikation abgeben, während andere schlechtem destillierten Olein ähnlich sind und, allein versotten, keine zusammenhängenden Kernflocken zu bilden vermögen. Selbst bei besseren Knochenfetten zeigt sich die Unterlauge meist mehr oder weniger trübe und bildet beim Erkalten eine leimige Haut, auch wenn stark ausgesalzen ist, eine Folge der in den Fetten enthaltenen Unreinigkeiten.

Enthält ein Knochfett beträchtliche Mengen Kalksalze, so ist es zweckmäßig, es zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln. — Extrahierte Knochenfette verarbeitet man am besten überhaupt nicht zu Seife, sondern überläßt sie den Stearinfabriken.

Die Ausbeute, welche Knochenfette ergeben, ist, abgesehen von den durch Schmutz und Wassergehalt bedingten Schwankungen, eine sehr verschiedene. Ein gutes, festes Knochenfett kann eine Ausbeute von 150 bis 155% an reiner Kernseife ergeben, die ziemlich fest und speckig, doch nicht so weiß wie Talgkernseife ist.

**Tran.** Der Tran war in früherer Zeit das Hauptmaterial für die Herstellung von Schmierseife. Er verschwand mehr und mehr aus den Seifenfabriken, als man anfing, bei Schmierseifen Wert auf helle Farbe und besseren Geruch zu legen, und es wurde zuletzt wohl nur noch eine Transeife für Textilzwecke hergestellt. Man nahm früher allgemein an, daß der eigentümliche Geruch der Trane auf Verunreinigungen beruht, die durch Fäulnis der aus dem Fisch- oder Walfleisch stammenden eiweißartigen Bestandteilen entstehen; nach neueren Untersuchungen wird jedoch als Hauptträger des Trangeruchs eine ungesättigte Fettsäure, die Clupanodonsäure ($C_{18}H_{28}O_2$) angesehen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Trane geruchlos oder wenigstens geruchschwach zu machen, und es wurden eine große

Anzahl Patente in dieser Hinsicht genommen[1]); aber die meisten dieser patentierten Verfahren sind nicht zuverlässig. Als das zuverlässigste gilt das Verfahren von Friedr. Bergius[2]). Der durch sorgfältige Vorreinigung von Eiweißstoffen und ähnlichen Verunreinigungen befreite Tran wird in einem geschlossenen Gefäß mehrere Stunden einer Temperatur zwischen 250 und 300° C ausgesetzt; die 300° C dürfen nicht überschritten werden. Zur Entfernung noch anhaftender Verunreinigungen, z. B. niedriger Fettsäuren, empfiehlt es sich in manchen Fällen, dem Desodorisierungsprozeß eine Nachreinigung durch Waschen oder Dämpfe folgen zu lassen. — Die Vorreinigung erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man den Tran auf Wasser, dem man Kochsalz, Alaun oder schwefelsaure Tonerde zugesetzt hat, mit direkten Wasserdampf behandelt. Die eiweißartigen Verunreinigungen koagulieren und setzen sich in der Ruhe ab. Eine Behandlung mit Schwefelsäure verträgt Tran nicht; er wird dadurch gebräunt.

Vollkommen geruchlos werden die Trane und Tranfettsäuren bei der Hydrogenisation, und es ist damit erwiesen, daß der Trangeruch durch die ungesättigten Bestandteile bedingt ist. Für diesen Prozeß sind nur die guten, sorgfältig vorgereinigten Qualitäten brauchbar.

Die Trane unterscheidet man nach ihrer Abstammung als Trane von Seesäugetieren und Trane von Fischen; erstere unterscheidet man wieder als Robbentrane und Waltrane, letztere als Lebertrane und Fischtrane oder Abfalltrane. Es sind darin stets Baldriansäure (früher für eine besondere Säure, Phocäasäure, gehalten), wahrscheinlich auch Buttersäure und Essigsäure enthalten. Über die Fettsäuren, die in Form von Triglyzeriden in den Tranen vorkommen, ist noch wenig bekannt. Die Stelle der in den anderen Ölen enthaltenen Ölsäure scheint hier zum Teil von der Physetölsäure eingenommen zu werden. In mehreren von Seesäugetieren abstammenden Tranen sind Verbindungen enthalten, die keine Glyzeride, sondern Äther der höheren Fettalkohole sind. — Aller Tran ist etwas in kaltem, leicht in heißem Alkohol und leicht in Äther löslich. Die meisten Trane werden durch gasförmiges Chlor geschwärzt, während ein anderes Tieröl, das Klauenöl, durch Chlor gebleicht wird.

Rose Kunze[3]), der eine Anzahl Trane untersucht hat, fand die Verseifungszahl zu 188,5 bis 202,2 und einen Glyzeringehalt von 6 bis 10,7 %, meist wenig unter oder wenig über 10 %. Andere Chemiker ermittelten den Glyzeringehalt des Waltrans zu 9,5 %, des Dorschtrans zu 9,3 %, des Robbentrans zu 9,8 % und des Japantrans zu 9,6 %.

A. H. Salway[4]) hat auf Veranlassung der englischen Militärverwaltung eine Anzahl Glyzerine aus Waltranen verschiedener Ab-

---

[1]) Eine Zusammenstellung der Patente findet sich in Ubbelohde und Goldschmidt, Chemie und Technologie der Öle und Fette, Bd. 3, S. 532, Leipzig 1911.

[2]) D. R. P. Nr. 294778.

[3]) Seifens.-Ztg. 1913, S. 474.

[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1918, S. 154.

stammung auf ihren Gehalt an Trimethylenglykol untersucht. Die untersuchten Glyzerine waren für den Zweck eigens hergestellt. Es wurden Trane verschiedener Qualität in Mengen von je 1 Ztr. teils im Autoklaven, teils durch Twitchellverfahren, teils durch Verseifung mit Alkalien gespalten. Die Glyzerinwässer wurden nach den bei dem betr. Spaltungsverfahren üblichen Methoden gereinigt und dann auf 80proz. Glyzerin eingedampft. Zur Bestimmung des Trimethylenglykols wurden die Rohglyzerine unter vermindertem Druck destilliert, und aus dem spezifischen Gewicht wurde der scheinbare Glyzeringehalt der Destillate berechnet. Aus diesen Daten glaubte Salway den Gehalt an Trimethylenglykol mit ziemlicher Genauigkeit berechnen zu können. Unter der Annahme, daß das zu untersuchende Glyzerin nur aus Glyzerin, Trimethylenglykol und Wasser bestehe, sei, wenn man den wahren Glyzeringehalt mit x, den Gehalt an Trimethylenglykol mit y bezeichne, das spezifische Gewicht der Mischung

$$1 + 0{,}00263\,x + 0{,}00053\,y \qquad (1)$$

und der scheinbare Glyzeringehalt

$$x + 0{,}81\,y. \qquad (2)$$

Aus diesen beiden Gleichungen sollten dann x und y berechnet werden.

Später hat Salway darauf aufmerksam gemacht, daß die Gleichung (1) nur dann Gültigkeit hat, wenn x und y Volumprozente bedeuten, man daher die beiden Gleichungen nicht miteinander kombinieren könne. Die Gleichung (1) ist deshalb durch folgende Gleichung zu ersetzen:

$$\text{Spez. Gew.} = \frac{100}{\frac{x}{1{,}263} + \frac{y}{1{,}053} + (100 - x - y)} = \frac{100}{100 - 0{,}2082\,x - 0{,}0503\,y}.$$

Die angegebene Analysenmethode soll jedoch fehlerhaft sein, wenn weniger als 1 % Trimethylenglykol vorhanden ist. In diesem Falle muß man das Glyzerin fraktionieren und die zwischen 110 und 280° C übergehenden Anteile, wie oben angegeben, der Analyse unterwerfen.

Nach der beschriebenen Analysenmethode wurde eine Anzahl Rohglyzerine, die aus Waltran verschiedenen Ursprungs teils durch Verseifung mit Alkalien, teils durch Autoklavenspaltung, teils nach dem Twitchellverfahren gewonnen waren, mit folgendem Ergebnis untersucht:

| Waltran Nr. | Spaltverfahren | Glyzeringehalt % | Gehalt an Trimethylenglykol % |
|---|---|---|---|
| 0 | Verseifung | 85,0 | 0,000 |
| 0 | Autoklav | 78,0 | 0,004 |
| 2 | Twitchellverfahren | 93,3 | 0,01 |
| 2 | Autoklav | 80,0 | 0,01 |
| 3 | Verseifung | 77,5 | 0,94 |

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß Glyzerin aus Waltranen bester Qualität wenig Trimethylenglykol enthält, daß es vernachlässigt werden und seine Verarbeitung auf Dynamitglyzerin glatt erfolgen kann.

Man mußte sich nunmehr Gewißheit darüber verschaffen, welche Mengen Trimethylenglykol in Glyzerinen aus Waltranen schlechter Qualität enthalten sind. Zu diesem Zweck wurde aus Waltran Nr. 4 die schlechteste Qualität zur Untersuchung ausgewählt. Dieser „Spezial-Waltran“ enthielt 56 % freie Fettsäure sowie eine große Menge Stickstoffverbindungen. Offenbar hatten darin Zersetzungen stattgefunden, die das Entstehen von Trimethylenglykol begünstigten. Ein Quantum dieses Tranes wurde im Autoklaven gespalten und das erhaltene Glyzerinwasser zur Sirupkonsistenz eingedampft. Zur Destillation wurden 1500 g verwendet. Die Destillation wurde mit überhitztem Dampf unter vermindertem Druck vorgenommen und die Dämpfe wurden, wie im fabriksmäßigen Betrieb, in einer Reihe von luftgekühlten Vorlagen verdichtet. Nachdem etwa 30 % der Mischung übergegangen waren, wurden die Destillate in den verschiedenen Vorlagen untersucht:

| | Menge | Spez. Gew. | Scheinb. Glyzeringehalt | Gehalt an Trimethylenglykol (berechnet) |
|---|---|---|---|---|
| | g | | Proz. | Proz. |
| 1. Vorlage | 160 | 1,1913 | 81,0 | 14 |
| 2. „ | 60 | 1,0462 | 24,4 | 11 |
| 3. „ | 80 | 1,0011 | — | — |

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Fraktionen Nr. 1 und 2 eine Menge Trimethylenglykol enthalten, die 1,9 % des ursprünglichen Rohglyzerins entsprechen. Dieses Ergebnis gestattet den Schluß, daß Rohglyzerine aus Waltranen schlechter Qualität verhältnismäßig große Mengen Trimethylenglykol enthalten und deshalb zur Verarbeitung auf Dynamitglyzerin nicht ohne weitere Vorbehandlung geeignet sind.

Auch nach den Untersuchungen eines deutschen Fachmannes[1]), der beauftragt war, den Unterschied in der Qualität von Glyzerin festzustellen, das aus Pflanzenöl und aus Waltran hergestellt wurde, kann, wie die Auslandsberichte des Kriegsausschusses für Öle schreiben, als sicher gelten, daß Waltrane von Durchschnittsqualität Glyzerin ergeben, das für Dynamitglyzerin durchaus brauchbar ist. Die kleinen Mengen von Stickstoff und von Trimethylenglykol, die das Glyzerin aus Waltran häufig enthalte, können für seine Wirksamkeit nicht in Betracht kommen und Glyzerin aus Waltran sei für die Herstellung von Nitroglyzerin im allgemeinen verwendbar. Nur solche Rohglyzerine von Fischölen, die einen hohen Stickstoffgehalt und viel freie Fettsäuren enthalten, eignen sich nicht ohne Vorbehandlung zur Herstellung von Dynamitglyzerin.

Nicht unwahrscheinlich ist, daß die häufigen Klagen über schlechte Beschaffenheit des Glyzerins aus Tran von dessen mangelhafter Vor-

[1]) Seifens.-Ztg. 1918, S. 459.

reinigung herrühren. Da Tran von Schwefelsäure, wenn diese nicht ganz verdünnt ist, gebräunt wird, eine Färbung, die nicht wieder zu beseitigen ist, so empfiehlt Benz[1]) zu dem Zweck Kochsalz, Alaun oder schwefelsaure Tonerde, mit denen das Öl durchzukochen ist, wobei die Eiweißstoffe koagulieren. Da Wasser und Tran häufig eine Emulsion bilden, so empfiehlt Benz wie folgt zu verfahren: Der Tran wird mit offenem Dampf auf 80 bis 100° C erwärmt, der Dampf danach abgestellt, das Wasser soviel als möglich absitzen gelassen und dann abgezogen. Hierauf wird das Rührgebläse oder die Druckluft angestellt und unter starkem Rühren 1 bis 2% vom Gewicht des Öls trockenes Salz oder trockener kristallisierter Alaun oder schwefelsaure Tonerde über den Tran gestreut. Die Salze koagulieren die Eiweißstoffe und nehmen zugleich das überschüssige Wasser auf, so daß die Emulsionsbildung nach Möglichkeit vermieden wird. Tritt sie dennoch ein, so muß man seine Zuflucht zur Schwefelsäure nehmen, die man aber nur mit einer Stärke von 50° Bé anwenden darf. Nachdem der Tran auf ca. 100° C erwärmt ist, setzt man unter fortwährendem Gang des Rührgebläses 2% Schwefelsäure von 50° Bé zu, rührt damit eine Viertelstunde und läßt dann absitzen. Ist nach einer Stunde noch kein Wasser geschieden, was man am besten an einer kleinen Probe erkennen kann, die man in einem Standzylinder auf die Seite stellt, so gibt man ein weiteres Prozent Schwefelsäure zu, wartet wieder einige Zeit und fährt so fort, bis das Wasser sich aus der Emulsion ausscheidet. Ist dies geschehen, so läßt man einige Stunden absitzen und zieht dann das Wasser ab. Der Tran wird nun durch indirekten Dampf auf ca. 80° C gebracht, das Rührgebläse in Tätigkeit gesetzt und, wie oben, Alaun oder schwefelsaure Tonerde darüber gestreut. Es bildet sich ein Schaum, der die Eiweißstoffe enthält und abgeschöpft werden muß. Sobald der Tran keinen Schaum mehr ausstößt, ist die Reinigung vollendet, und er braucht nur noch mit Wasser ausgewaschen zu werden.

G. Knigge[2]) gibt noch ein anderes ähnliches Verfahren zur Vorreinigung für Trane bekannt. Ein großer Übelstand bei der Transpaltung ist, daß sich infolge von Emulsionsbildung das Glyzerinwasser häufig nicht absetzen will. Es kommt dies namentlich bei mangelhaft vorgereinigtem Tran vor, aber bisweilen auch trotz sorgfältigster Vorreinigung. Man hilft sich da am besten in der Weise, daß man die Emulsion durch Zugeben von verdünnter Schwefelsäure trennt und die Säure dann durch Kalk abstumpft; man darf aber von diesem nur soviel zusetzen, daß sie gerade neutralisiert wird, nicht mehr. Meist trennt sich dann die Emulsion glatt.

Werden die Trane unter 0° abgekühlt, so scheidet sich festes Fett ab. Dieses bildet abgepreßt den sogenannten Waltalg oder Fischtalg.

---

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Chemie u. Technologie der Öle und Fette, Bd. 3, S. 17, Leipzig 1910.

[2]) Zeitschr. der deutsch. Öl- u. Fettind. 1920, S. 815.

Minder bedeutend für die Technik als die oben erwähnten Transorten sind die Trane von Fischen. Von letzteren werden gewöhnlich nur die Lebern zur Tranbereitung benützt; besonders dienen dazu die Lebern einiger Gadusarten, namentlich des Kabeljau (Gadus morrhua).

Die sogenannten Fischtrane oder Abfalltrane werden durch Auskochen von Fischabfällen mit Wasser gewonnen. Der Tran, der sich dabei ausscheidet, wird abgeschöpft und zur Klärung in große Bottiche gebracht.

Im Handel sieht man vor allem darauf, daß der Tran bei längerem Lagern keinen trüben Bodensatz hat, solche Trane, bei denen dies der Fall ist, stehen weit niedriger im Preise.

Während die besseren Lebertrane in der Medizin Verwendung finden, dienen die geringeren Lebertrane, die Abfalltrane, die Robbentrane vorwiegend industriellen Zwecken.

Die meisten Trane verseifen sich leicht und geben gute Ausbeuten; doch ist letztere nicht bei allen Tranen gleich. Die größte Ausbeute gibt der Südseetran, ein Waltran (hauptsächlich von Balaena australis); er wird aber im Winter fest, so daß er sich nur im Sommer gut zu Schmierseifen verarbeiten läßt. Er enthält ziemlich viel Stearin, das schon bei 15° C auszukristallisieren beginnt (auch etwas Walrat). Der dünnflüssige Archangeltran, ein Robbentran, eignet sich dagegen auch zu Winterseifen. Der gewöhnliche Heringstran und der Astrachantran (ebenfalls ein Heringstran) sind dickflüssig wie Südseetran und daher auch nur zu Sommerseifen gut verwendbar. Der Astrachantran hat einen urinartigen Geruch, so daß er roh nicht versotten werden kann. Man kann ihm diesen Geruch nehmen, wenn man ihn entweder auf 220° erhitzt oder nach Zusatz von Chlorkalk gelinde erwärmt.

Als Tran wird dieses Fett in der deutschen Seifenfabrikation heute nur wenig mehr verwendet, desodorisierter schon häufiger und ausgiebiger als gehärtetes Fett unter verschiedenen Namen wie Talgol, Talgit usf.

Schließlich sei noch ein Fettstoff tierischen Ursprungs erwähnt, der zuweilen als Zusatzfett bei der Seifenfabrikation Verwendung findet, das Wollfett. Die durch Extraktion der Schafwolle mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnene fettartige Substanz unterscheidet sich in chemischer Beziehung wesentlich von den gewöhnlichen Fetten, da die in ihnen enthaltenen Fettsäuren nicht an Glyzerin, sondern an Cholesterin, Isocholesterin und einwertige hochmolekulare Alkohole gebunden sind. Sie enthält also kein Glyzerin und würde daher richtiger als „Wollwachs" bezeichnet. Da die Entfettung der Wolle für die Textilindustrie meist durch Waschung mit Seifenlösung erfolgt, so enthält das aus den Seifenwässern durch Behandlung mit Mineralsäure abgeschiedene Rohwollfett, wie es in den Handel kommt, außer dem Fett der Wolle auch die Fettsäuren der angewandten Seife, ferner noch unzersetzte Seife, Schmutz- und Farbstoffe und häufig 40 bis 50% Wasser.

Für die Glyzeringewinnung kommt also das Wollfett nicht in Frage; aber auch für die Seifenfabrikation ist es ziemlich wertlos, da sich die darin enthaltenen Fettsäurecholesterinester nicht im offenen Siedekessel, sondern nur bei Temperaturen über 100° C und erhöhtem Druck ganz verseifen lassen. Das eigentliche Wollfett ist also, wenn es als Zusatz bei Seifen dient, nicht verseift, sondern nur in der Seife verteilt.

## b) Pflanzenfette.

**Palmöl.** Das Palmöl wird aus der Frucht verschiedener Palmenarten, hauptsächlich von Elaeis guianensis und Elaeis melanococca, durch Auspressen und Auskochen gewonnen. Die hauptsächlichsten Erzeugnisorte sind das westliche Afrika (Guinea) und Südamerika (Guiana); aber auch aus der nordamerikanischen Union, von den Kanarischen Inseln, Madeira und andern Orten wird Palmöl bezogen. Das meiste und beste Palmöl kommt von der westafrikanischen Küste südlich von Sinoë in der Republik Liberia bis Cameroon in der Bai von Benin.

Die Frucht, die eine von einem öligen, faserigen Fleische umgebene dreiklappige Nuß bildet, enthält einen Stein und dieser umschließt einen Kern, der ein sehr schönes, feines Öl liefert. Letzteres wird jedoch in den Produktionsländern sehr selten, meist nur in Europa durch Auspressen oder durch Extraktion mit Benzin gewonnen. Es ist dieses das sogenannte Palmkernöl. Das eigentliche Palmöl wird aus dem öligen Fleisch, das die Nuß umgibt, gewonnen.

Das Palmöl hat orangegelbe bis rotbraune Farbe, butterartige Konsistenz und, wenn es nicht ranzig geworden, was leicht geschieht, einen veilchenartigen, nicht unangenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt des frischen Palmöls liegt nach den Bestimmungen von Payen wie nach denen von Boudet und Pelouze bei ungefähr 27° C; das ranzig gewordene hat einen höheren Schmelzpunkt, und sind Schmelzpunkte bis zu 42,5° C beobachtet worden. Der Schmelzpunkt der aus Palmöl abgeschiedenen Fettsäuren schwankt zwischen 47 und 48° C, der Erstarrungspunkt zwischen 40 und 45° C. Die Verseifungszahl des Palmöls ermittelte Valenta zu 202 bis 202,5, die der abgeschiedenen Fettsäuren zu 206,5 bis 207,3. Die Jodzahl beträgt nach Hübl 51,5.

Das Palmöl besteht im wesentlichen aus Palmitin und Olein. Sehr charakteristisch für dieses Fett ist der große Gehalt an freien Fettsäuren, der schon in frischem Palmöl 12% beträgt, in ganz altem auf 100% steigen kann. Wie außerordentlich leicht sich das Palmöl spaltet, kann man daraus ersehen, daß beim Bleichen im Körtingschen Apparat bei einer Temperatur von 60 bis 70° C die ursprüngliche Fettsäure von 9,86% in 30 Stunden auf 16,06% stieg[1])!

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1913, S. 687.

Der gelbrote Farbstoff des Palmöls wird durch die Verseifung nicht zerstört, so daß die aus rohem Palmöl gesottene Seife eine gelbe Farbe zeigt. In der Stearinfabrikation wird bei Anwendung von saurer Verseifung und Destillation der Farbstoff zerstört, nicht aber bei Autoklaven- und gewöhnlicher Kalkverseifung. Das Bleichen des Palmöls kann auf sehr verschiedene Weise bewirkt werden; doch sind es hauptsächlich drei Wege, die zur Erreichung dieses Zweckes eingeschlagen werden. Es sind dies: Überhitzung, Wärme und Luft und chemische Agenzien. Nicht alle Palmöle können mit Erfolg gebleicht werden. Lagosöl und Old Calabar liefern gute Resultate; schmutzigrote Öle jedoch, wie Kongoöl, hat man bisher nicht bleichen können.

Überhitzung, d. h. rasches Erhitzen auf 220 bis 240° C. ist das einfachste Mittel den Farbstoff zu zerstören. Zum Bleichen mit Wärme und Luft bedient man sich des Körtingschen Dampfstrahl- und Luftsaugeapparats. Diese Bleiche hat vor den übrigen Palmölbleichen den Vorzug, daß bei ihr der Geruch des Öles nicht leidet. Für geringe Sorten ist sie nicht anwendbar; bei diesen kann höchstens die chemische Bleiche zum Ziele führen. Diese wird jetzt meist wie folgt ausgeführt:

Das Palmöl wird zunächst geläutert, indem man es auf Wasser schmilzt. Nach dem Absetzen der Unreinigkeiten schöpft man vorsichtig das klare Öl in einen Holzbehälter und läßt es hier bis auf 50° C erkalten. Bei tüchtigem, anhaltendem Durchkrücken gibt man auf 1000 kg Öl 50 kg Salzsäure und 12 kg doppeltchromsaures Kali, das man zuvor in 24 kg kochendem Wasser gelöst hat, in das Öl. Nachdem das letztere 10 bis 15 Minuten durchgearbeitet wurde, zeigt es eine dunkle, schmutziggraue Farbe. Bisweilen setzt man jetzt noch einige Kilo Schwefelsäure hinzu. Das Krücken wird fortgesetzt, bis sich das Öl ganz klar mit einem bläulichen Schein zeigt. Jetzt hört man mit dem Krücken auf. Man gießt dann noch zum Auswaschen mit Hilfe einer Gießkanne 60 bis 80 kg heißes Wasser über das Öl, deckt den Holzbehälter gut zu und läßt bis zum andern Tage stehen, damit sich das Öl gut absetzt.

Das durch chromsaures Kali gebleichte Palmöl hat nicht selten einen Stich ins Grüne, weil es etwas Chromoxyd enthält. Dies kann ihm durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure entzogen und so ein tadellos weißes Produkt hergestellt werden. Nach dem Kochen mit der verdünnten Salzsäure muß das Öl noch auf reinem Wasser umgeschmolzen werden.

Das Palmöl kommt in sehr verschiedenen Sorten im Handel vor. Das am meisten geschätzte ist das Lagosöl. Es zeigt eine tieforange, aber klare Farbe und ist da, wo es ungebleicht Anwendung findet, die wertvollste von allen im Handel vorkommenden Sorten, da eine schöne, klare Seife damit erzielt wird. Meist ist es auch ziemlich rein und hinterläßt wenig Satz und Unreinigkeiten. Ein weiterer Vorzug dieses Öles liegt darin, daß es weniger ranzig ist und daß an sehr heißen Tagen, wenn die Fässer durch längeren

Transport gelitten haben, wohl etwas breiiges Fett heraustritt, aber kein Öl abfließt, wie dies bei den geringeren Sorten Palmöl, namentlich den sogenannten gereinigten Cameroons, der Fall ist. Der Hauptvorteil jedoch, den das Lagosöl gewährt, liegt darin, daß es sich sehr gut bleichen läßt, besser als alle andern Sorten. Wird es mit Hitze oder mit Luft und Licht gebleicht, so zeigt es sich im Vergleich zu allen anderen Sorten am hellsten; wird es mit chromsaurem Kali behandelt, so erfordert es die geringste Menge des Bleichmittels und liefert doch das schönste Produkt.

Dem Lagosöl ziemlich nahe kommend und oft von diesem kaum zu unterscheiden ist das Old Calabar-Öl. Es bleicht sich ebenfalls gut, namentlich auf chemischem Wege; doch zeigt sich bei ihm der Übelstand, daß der Gehalt an Wasser und Schmutz sehr verschieden ausfällt. Unreiner und sehr ungleichmäßig in ihrem Verhalten beim Bleichen sind die Öle von Accra und Benin. Diese Öle werden bei uns meist nur zu dunkleren Kernseifen und Harzkernseifen verwendet, bei denen es weniger auf die helle Farbe als auf einen angenehmen Geruch ankommt. Die geringsten und unreinsten Sorten, von denen wohl wenige in Deutschland direkt zur Seifenfabrikation verwendet werden, wie das rohe Cameroon, Gaboon und Liberia. werden meist in den Hafenplätzen umgeschmolzen und als gereinigte Cameroons in den Handel gebracht. Diese Öle pflegen meist sehr ranzig zu sein und den Übelstand zu haben, daß sie an heißen Sommertagen tranen, wodurch, namentlich bei langem Wassertransport, namhafte Verluste entstehen. Trotz ihrer Bezeichnung sind sie übrigens durchaus nicht immer schmutzfrei. Sie lassen sich bei weitem weniger gut bleichen als Lagos und Old Calabar, und es führt meist nur die chemische Bleiche zum Ziel.

Wie verschieden die Palmöle des Handels sind, ergibt auch folgende von H. Yssel de Schepper und A. Geitel[1]) veröffentlichte Tabelle, die den Wasser-, Schmutz- und Neutralfettgehalt einer großen Anzahl Palmöle, sowie den Erstarrungspunkt der daraus gewonnenen Fettsäuren zeigt.

| Name | Wasser | Schmutz | Neutralfett | Erstarrungspunkt der Fettsäure |
|---|---|---|---|---|
| Congo . . . . . . . | 0,78—0,95 | 0,35—0,7 | 16—23 | 45,90 |
| Saltpond . . . . . . | 3,5—12,5 | 0,9—2,7 | 15—25 | 26,20 |
| Addah . . . . . . . | 4,21 | 0,35 | 18 | 44,15 |
| Appam . . . . . . . | 3,60 | 0,596 | 25 | 45,5 |
| Winnebah . . . . . . | 6,73 | 1,375 | 20 | 45,6 |
| Fernando-Po . . . . | 2,68 | 0,85 | 28 | 45,9 |
| Braß . . . . . . . . | 3,05 | 2,00 | 35,5 | 45,1 |
| New Calabar . . . . | 3,82 | 0,86 | 40 | 45,0 |
| Niger . . . . . . . . | 3,0 | 0,70 | 40—47 | 45,0 |
| Accra . . . . . . . | 2,2—5,3 | 0,60 | 53—76 | 44,0 |
| Benin . . . . . . . | 2,03 | 0,20 | 59—74 | 45,0 |

[1]) Dingl. pol. J. 245, S. 295.

| Name | Wasser | Schmutz | Neutralfett | Erstarrungspunkt der Fettsäure |
|---|---|---|---|---|
| Bonny . . . . . . . | 3,0—6,5 | 1,2—3,1 | 44—88,5 | 44,5 |
| Gr. Brassa . . . . . | 2,4—13,1 | 0,6—3,0 | 41—70 | 44,6 |
| Kamerun . . . . . . | 1,8—2,5 | 0,2—0,7 | 67—83 | 44,6 |
| Cap Labon . . . . . | 3,6—6,5 | 0,7—1,5 | 55—69 | 41,0 |
| Kap Palmas . . . . | 9,07 | 2,70 | 67 | 42,1 |
| Half Jack-Jack . . . | 1,9—4,2 | 0,7—1,24 | 55—77 | 39,0—41,3 |
| Lagos . . . . . . . | 0,5—1,3 | 0,3—0,6 | 58—68 | 45 |
| Loando . . . . . . . | 1,5—3,0 | 1,0—1,9 | 68—76 | 44,5 |
| Old Calabar . . . . . | 1,3—1,6 | 0,3—0,8 | 76—83 | 44,5 |
| Gold-Coast . . . . . | 1,98 | 0,50 | 69 | 41,0 |
| Sherbo . . . . . . . | 1,6—7,0 | 0,3—1,2 | 60—74 | 42,0 |
| Gaboon . . . . . . . | 2,0—2,8 | 0,3—0,7 | 70—93 | 44,5 |

Eisenstein und Rosauer[1]), die in einer Anzahl Palmöle verschiedener Herkunft Verseifungszahl, Säurezahl, Jodzahl, sowie den Gehalt an freien Fettsäuren, Neutralfett und Glyzerin bestimmt haben, fanden folgende Werte:

| Name | V.Z. | J.Z. | S.Z. | Freie Fettsäuren % | Neutralfett % | Glyzerin % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| New Calabar . . . | 204,1 | 51,2 | 102,9 | 49,2 | 50,7 | 5,5 |
| Popo Togo (Lome) | 202,9 | 52,8 | 84,9 | 40,9 | 59,1 | 6,4 |
| Sinoe(feinst Liberia) | 201,3 | 56,4 | 79,2 | 38,3 | 61,8 | 6,7 |
| Liberia (minder) . | 203,7 | 58,5 | 120,4 | 58,0 | 42,0 | 4,6 |
| Kamerun . . . . | 200,2 | 41,9 | 39,5 | 16,5 | 83,6 | 8,8 |
| Lagos . . . . . . | 196,4 | 36,9 | 30,2 | 14,8 | 85,2 | 9,1 |
| Puam-Puam . . . | 203,6 | 52,8 | 93,9 | 44,9 | 55,0 | 5,0 |
| Grand Bassa . . . | 205,3 | 51,4 | 147,0 | 70,7 | 29,3 | 3,2 |
| Old Calabar . . . | 199,3 | 52,8 | 49,9 | 24,2 | 75,8 | 8,2 |
| Congo . . . . . . | 202,8 | 34,4 | 181,7 | 89,2 | 10,8 | 1,2 |
| Adda . . . . . . | 203,2 | 52,0 | 112,7 | 54,3 | 45,7 | 4,9 |
| Saltpond . . . . . | 206,7 | 34,2 | 178,4 | 85,8 | 14,2 | 1,6 |
| Sherbro . . . . . | 201,4 | 54,2 | 127,1 | 61,5 | 38,5 | 4,1 |
| Benin . . . . . . | 198,2 | 53,2 | 83,9 | 41,2 | 58,8 | 6,3 |

Von so verschiedener Beschaffenheit auch das rohe Palmöl den Seifenfabriken zugeführt wird, in einem Punkte stimmen alle Sorten überein: sie geben alle eine feste und angenehm riechende Seife, und der milde, veilchenartige Geruch bleibt auch in Verbindung mit andern Ölen und Fetten, ja sogar Harz, ziemlich wahrnehmbar.

Das Palmöl ist roh und gebleicht sehr leicht verseifbar. Es gibt schon mit schwacher Lauge von 8° Bé einen ziemlich dicken, zähen Seifenleim. In der Regel wird es mit einer Lauge von 12 bis 15° Bé verseift und gibt damit, richtig ausgesalzen, einen ziemlich schaumfreien, flotten Kern, der, wenn der Leim vollständig

[1]) Ubbelohde u. Goldschmidt, Chemie u. Technologie der Öle und Fette, Bd. 2, S. 580, Leipzig 1920.

klar und gut abgerichtet war, bereits ganz gesättigt ist. Da das Palmöl, wie schon erwähnt, meist ziemlich ranzig ist, also freie Fettsäuren enthält, so wird eine Äscherlauge von 15° Bé, die immer noch etwas kohlensaures Alkali enthält, vollständig ausgesotten namentlich, wenn man gegen Ende des Siedens die Lauge vorsichtig zugibt und langsam sieden läßt. Insbesondere geht mit direktem Dampf die Verseifung sehr rasch und vollständig vonstatten, so daß sich der Kern fast vollkommen klar ausscheidet. Es ist dies der beste Beweis, daß die Verseifung eine vollständige war.

Das Palmöl gibt infolge seines großen Gehaltes an Palmitinsäure eine gut und nachhaltig schäumende Seife, die trotz des hohen Wassergehalts, den es auch als Kernseife gebunden hält, fest ist. 100 kg reines Öl geben 162 bis 165 kg frische geschliffene Kernseife und ca. 155 kg strotzig eingesottene.

Talg und Palmöl waren in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts die Hauptfette für die Stearinfabrikation. Ersterer wurde vorwiegend von den Fabriken, die im Autoklaven verseiften, letzteres hauptsächlich von den Fabriken, die auf saure Verseifung und Destillation eingerichtet waren, verarbeitet.

**Kokosöl.** Das Kokosöl ist das aus dem zuerst milchigen, später mandelkernartigen Inhalt der Kokosnüsse, der Früchte der Kokospalme (Cocos nucifera), durch Auskochen oder Auspressen gewonnene Fett. Die in der Kokosnuß vor ihrer Reife befindliche wasserhelle, süßliche Flüssigkeit, die sogenannte Kokosmilch, verschwindet bei der Reife allmählich, indem aus ihr ein weicher, eßbarer Kern wird, der später sehr hart, fast hornartig wird. Diese Samenkerne, Kopra genannt, enthalten 60 bis 70% Fett. Man unterscheidet sie als „sundried“ (an der Sonne getrocknet) und „kiludried“ (auf der Darre getrocknet).

Das Kokosöl hat frisch eine schöne, weiße Farbe, einen milden Geschmack und einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch; es wird aber leicht ranzig und nimmt dann einen etwas unangenehmen, stechenden Geruch und kratzenden Geschmack an. Der Schmelzpunkt des ganz frischen Öles soll bei 20° C liegen; das gewöhnliche Ceylon- und Cochinöl des Handels zeigt einen Schmelzpunkt von ungefähr 24° C.

Das Kokosöl enthält hauptsächlich die Glyzeride der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Kaprylsäure. Ferner sind geringe Mengen Kapron- und Kaprinsäure nachgewiesen.

Das Kokosöl besitzt unter allen bis jetzt untersuchten Fetten die höchste Verseifungszahl, durch die es von allen andern Fetten, mit Ausnahme des Palmkernöls, das ihm in dieser Beziehung am nächsten steht, leicht unterschieden werden kann. Der Grund hierfür ist in seinem Gehalt an Laurostearin, Myristin und Kaprylin zu suchen. Valenta untersuchte verschiedene Kokosöle auf ihre Verseifungszahl und fand Zahlen von 257,3 bis 268,4. — Die Jodzahl des Kokosöls ermittelte Hübl zu 8,9, die Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren Demski und Morawski zu 8,39 bis 8,79. Der Schmelz-

punkt der abgeschiedenen Fettsäuren beträgt 24,5 bis 25° C, der Erstarrungspunkt 19 bis 20,5° C.

Das Kokosöl zeigt infolge seines hohen Gehaltes an Laurostearin bei der Verseifung ein von den meisten übrigen Fetten abweichendes Verhalten: es verlangt starke ätzende Laugen und bildet Seifen, die sich nur schwer aussalzen lassen. Die durch Aussalzen gewonnenen Kernseifen sind hart und spröde und haben sehr geringen Wassergehalt. Das Kokosöl läßt sich auch auf sogenanntem kalten Wege verseifen, d. h. es kann bei einer Temperatur, die wenig über der seines Schmelzpunktes liegt, durch Einrühren starker Ätzlaugen in Seife übergeführt werden. Die Seifen aus Kokosöl haben die Eigenschaft, eine große Menge Wasser aufzunehmen, ohne an Festigkeit und Ansehen zu verlieren. Sie sind ferner leicht löslich in Wasser und schäumen dabei stark; doch ist der Schaum bei weitem nicht so nachhaltig wie der von Talgseifen. Seifen aus reinem Kokosöl haben ferner, auch wenn kein Überschuß an Alkali vorliegt, die unangenehme Eigenschaft, daß sie bei empfindlicher Haut brennen und Röte erzeugen; auch neigen sie sehr zum Ranzigwerden und werden dann übelriechend und unansehnlich.

Im Handel kommen bei uns hauptsächlich drei Sorten Kokosöl vor: Cochinöl, Ceylonöl und Kopraöl (auch Harburger oder Magdeburger Kokosöl genannt). Von diesen ist das Cochinöl das beste und das reinste in der Farbe. Zum Verseifen auf kaltem Wege ist es am geeignetsten; es ist aber nur dann dazu gut, wenn es nicht zu alt ist. Bei altem Öl, das schon einen ziemlichen Grad von Ranzidität hat, tritt, wenn es mit der starken Lauge zusammengerührt wird, ein zu schnelles Dickwerden der Masse ein, auch zeigt sich dann leicht Körnerbildung in der Seife. Das Ceylonöl ist gewöhnlich ziemlich ranzig, wenn es zu uns kommt; auch haben diese Seifen den Fehler, daß sie nicht rein weiß sind, sondern ins graue fallen. Das Kopraöl ist meist sehr wenig ranzig und deshalb auf kaltem Wege gut verseifbar; es liefert aber ebenfalls nicht rein weiße Seifen und ist deshalb nicht zur Fabrikation von Toiletteseifen geeignet.

Für die Stearinfabrikation ist das Kokosöl wegen seines geringen Gehaltes an Glyzeriden der höhern Fettsäuren ungeeignet; dagegen ist es wegen seines hohen Gehaltes an Glyzerin, der 13,5 % beträgt, was 15 % Glyzerin von 28° Bé entspricht, für die Glyzerinfabrikation sehr geeignet. Da es meist sehr rein in den Handel kommt, so genügt zur Vorreinigung für die Spaltung ein einfaches Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure, wie es beim Talg beschrieben ist[1]).

**Palmkernöl.** Das Palmkernöl, von den Seifensiedern gewöhnlich kurz „Kernöl" genannt, wird, wie schon erwähnt, nicht in den Produktionsländern, sondern in Europa teils durch Auspressen, teils durch Extraktion gewonnen.

---

[1]) Vgl. S. 60.

Nach Europa kommen jetzt die schon von der Steinschale befreiten Kerne. Der Ölgehalt der Kerne ist sehr verschieden. Meist schwankt er zwischen 35 und 50%; doch sollen Kerne vorkommen, die 60% und darüber enthalten.

Palmkernöl schmilzt bei 25 bis 26° C, bei altem, ranzigem Öl liegt der Schmelzpunkt etwas höher; der Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Fettsäuren liegt nach Valenta bei 25 bis 28,5° C. Es ist ausgezeichnet durch seine hohe Verseifungszahl, worin es dem Kokosöl am nächsten steht; sie beträgt nach Bestimmungen von Valenta für das Fett 247,6 und für die abgeschiedenen Fettsäuren 265,8. Durch Bestimmung der Verseifungszahl lassen sich sehr leicht Palmölfettsäuren von Palmkernölfettsäuren unterscheiden. Die Jodzahl des Palmkernöls wurde von Hübl ermittelt zu 13,4 bis 13,6, die der abgeschiedenen Fettsäure von Demski und Morawski zu 12,07.

Das Palmkernöl hat eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie das Kokosöl. Nach G. D. Elsdon[1]) enthält es 2% Kapronsäure, 5% Kaprylsäure, 6% Kaprinsäure, 55% Laurinsäure, 12% Myristinsäure, 7% Palmitinsäure und 4% Stearinsäure.

Das Palmkernöl verhält sich bei der Verseifung ähnlich dem Kokosöl, was unzweifelhaft seinen Grund hat in dem hohen Gehalt an Laurostearin, der beide Fette charakterisiert; doch ist das Verhalten der beiden Fette nicht vollkommen gleich. Palmkernöl verlangt ebenfalls starke, ätzende Laugen, aber nicht so starke wie das Kokosöl. Während Palmkernöl sich am leichtesten mit einer Anfangslauge von 26 bis 30° Bé verbindet und die Verbindung um so schwerer erfolgt, je weiter man über diese Grade hinausgeht, verbindet sich Kokosöl noch leicht mit weit stärkerer Lauge. In ihrem Verhalten zu Salz sind die Seifen aus den beiden Fetten sich auch nur ähnlich, nicht gleich. Die Seifen aus Palmkernöl lassen sich ebenfalls schwer aussalzen, doch nicht so schwer wie die Seifen aus Kokosöl. Während bei letzteren Seifen eine Vermehrung bis 1200% Ausbeute durch Salzwasser recht gut möglich ist und noch eine feste Seife erhalten wird, ist bei Seifen aus Palmkernöl eine Vermehrung durch Salzwasser höchstens auf 600 bis 700% möglich.

Für die Stearinfabrikation ist das Palmkernöl ebenso unbrauchbar wie das Kokosöl, aber ebenso geeignet für die Glyzerinfabrikation wie dieses. Der Glyzeringehalt beträgt 13%, was 14,7% von 28° Bé entspricht. Es kommt ebenso wie das Kokosöl meist sehr rein in den Handel und zu seiner Vorreinigung für die Spaltung genügt ebenfalls ein einfaches Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure.

**Dikafett.** Das Dikafett wird aus den Mandeln von Irvingia gabonensis, einem an der Westküste von Afrika heimischen Baume, gewonnen. Es ist frisch rein weiß, von mildem, kakaoähnlichem

[1]) Analyst **39**, Nr. 455; Chem. Revue 1914, S. 85.

Geruch und Geschmack, wird aber nach längerem Liegen gelb und ranzig. Es schmilzt bei 30 bis 33° C, enthält nach E. Milliau[1]) 18,58 % Laurinsäure, 65,5 % Myristinsäure, 10,38 % Ölsäure und 13,05 % Glyzerin, es ist sehr leicht verseifbar. Die Verseifungszahl beträgt 244,5, die Jodzahl 30,9 bis 31,3.

**Chinesischer Talg.** Der chinesische Talg, auch vegetabilischer Talg, Pflanzentalg und Stillingiatalg genannt, wird aus den Früchten von Stillingia sebifera, dem in China heimischen Talgbaum, gewonnen. Die Frucht ist eine ungefähr haselnußgroße, schwarze Kapsel, die drei Samen hat. Die Schale der letzteren ist mit einer dicken, harten, talgartigen Schicht überzogen, während der Samenkern ein flüssiges Fett enthält. Die Gewinnung des Fettes erfolgt in zweierlei Weise. Man behandelt entweder die von der Hülse befreiten Samen zunächst mit Wasserdampf, wobei der Talg ausschmilzt (ungefähr 20 bis 30 % vom Gewicht der Samen), und kocht nach erfolgter Zerkleinerung noch weiter mit Wasser aus, um auch das Öl zu gewinnen, oder man zerkleinert gleich die noch mit der Talgschicht bedeckten Samen und kocht Fett und Öl zusammen mit Wasser aus. Das nach den ersten Methoden erhaltene Fett ist weiß oder grünlichweiß, geruchlos, ziemlich hart, schmilzt bei 40 bis 44,5 C und besteht hauptsächlich aus Palmitin. Das nach dem zweiten Verfahren gewonnene Fett bildet eine weißliche oder grauweiße, schwach riechende Masse, die beim Liegen gelb bis braun wird, schwach sauer reagiert und bei ungefähr 35° C erstarrt.

Der Stillingiatalg soll in England schon seit längerer Zeit in der Kerzen- und Seifenfabrikation Verwendung finden. Nach Mitteilung von L. Borchert ist der vegetabilische Talg hinsichtlich seiner Härte und Ausgiebigkeit den besten Talgsorten zuzuzählen. Er versiedet sich wie das beste tierische Fett und ergibt sehr harte Seifen, die in bezug auf Waschfähigkeit und sparsamen Verbrauch an die Stearinseifen erinnern. Nach C. Dirks empfiehlt es sich, den chinesischen Talg vor seiner Verarbeitung zu läutern, da er infolge seiner primitiven Gewinnungsart viel Schmutzteile enthält. Die Ausbeute beträgt aus letzterem Grunde auch nur ca. 142 %.

Über den Wert dieses Fettes für die Stearinfabrikation schreibt B. Lach[2]): „Aus diesem Fett allein ein besonders brauchbares Produkt zu gewinnen, wird wohl nie gelingen. Der vegetabilische Talg, in der Hauptmenge ein Tripalmitin, verseift sich mit Kalk unter Hochdruck zwar recht schön; doch sind die erhaltenen Wannelmassen unansehnlich und lassen sich nicht pressen. Die Preßtücher verschmieren sich, platzen, und wenn es gelingt, feste Fettsäuren zu erhalten, so sind und bleiben sie grau, trotz aller Wäscherei. Nicht viel bessere Resultate erhält man, wenn man die derart gewonnenen Fettsäuren der Destillation unterwirft. Das Destillat ist zwar von schönerem Ansehen, jedoch weich, läßt sich nicht pressen und kann

[1]) Le Beurre de Dika, Marseille 1906.

[2]) Chem. Ztg. 1885, S. 941; Seifenfabrikant 1885, S. 326.

nur als Zusatz verwendet werden. Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man den vegetabilischen Talg als Zusatz bei der Verarbeitung anderer Talge benützt. Hierbei wirkt er fast wie ein Preßtalg. Knochenfett, zur Hälfte mit vegetabilischem Talge gemischt, gibt eine schöne Preßmasse, die sich leicht pressen läßt und der Destillation unterworfen, ein gut preßbares Destillat liefert. Der vegetabilische Talg liefert, für sich verarbeitet, 10% Glyzerin von 28° Bé.

Bei der Untersuchung des vegetabilischen Talges zeigt sich, wie bedeutende Verschiedenheiten an der Ware zutage treten. Die Fettsäure tropft meist bei 55° C ab; doch steigt bei hellgelber Ware die Temperatur bis nahezu 60° C, und bei grünem Talge sinkt sie bis 49° C herab.

Erwähnenswert ist noch der Umstand, daß das auf oben angeführte Weise erhaltene Stearin von geringerem spezifischen Gewichte ist, so daß die Kerzen daraus größer gehalten werden müssen."

**Sheabutter.** Die Sheabutter, auch Galambutter genannt, wird aus dem Samen einer Bassiaart, eines Baumes, der zur Familie der Sapotaceen gehört, in Indien und an der Westküste Afrikas gewonnen. Es sind mehrere Spezies der Gattung Bassia, die Fett liefern; doch sind sie noch nicht genau ermittelt. Die Galam-, Mawah-, Choorie- und Phalawarabutter, das Illipe-, Djave- und Noungonöl sind nach Wiesner[1]) sämtlich Bassiafett.

Die Sheabutter hat bei gewöhnlicher Temperatur Butterkonsistenz, ist grauweiß oder grünlichweiß, von einer eigentümlich zähen, klebrigen Beschaffenheit, ähnlich einem Gemisch von Fett und Terpentin, und besitzt einen eigentümlichen aromatischen Geruch. Sie hält sich sehr lange, ohne ranzig zu werden, und wird deshalb von den Eingeborenen als Speisefett sehr geschätzt. Der Schmelzpunkt der Sheabutter wird ziemlich verschieden angegeben. Thomson und Wood fanden, daß das Fett bei 35° C erweicht und bei 43,3° schmilzt. Chateau gibt den Schmelzpunkt mit 29° an.

A. C. Oudemans jr.[2]) fand, daß die Sheabutter bei der Verseifung ein Gemisch aus einer festen Fettsäure von 69° C Schmelzpunkt und einer flüssigen gibt; die erstere wurde als Stearinsäure bestimmt. Das in der Sheabutter enthaltene flüssige Fett ist nach Pelouze und Boudet[3]) Olein. Die Angabe, daß die feste Fettsäure Stearinsäure ist, wurde später von H. L. Buff[4]) bestätigt. J. Pfaff[5]) fand später, daß die Sheabutter außer Stearin und Olein, die sich wie 7 : 3 verhalten, auch noch 3,5% Wachs enthält und von daher ihre klebrige Beschaffenheit stammt. Durch Behandeln mit 2% konzentrierter Schwefelsäure bei 160 bis 170° C und nachfolgendes Destillieren mit überhitztem Wasserdampf gewann er aus der Sheabutter ein schwach gelblich gefärbtes Fettsäuregemisch von 56° C

[1]) Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1873, S. 211.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 89, S. 215.
[3]) Ann. d. Pharm. 29, S. 43.
[4]) Inauguraldissertation, Göttingen 1863, S. 17.
[5]) N. Wochenschr. f. d. Öl- und Fetthdl. 1878, S. 76.

Schmelzpunkt und durch Abpressen eine blendend weiße Fettsäure von 66° C Schmelzpunkt. Durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgende Destillation werden Fettsäuren erhalten von 52 bis 54° C Schmelzpunkt, die jedoch ein öliges Ansehen haben, und durch Pressen daraus ein Stearin von über 60° C Schmelzpunkt geben. Dieses letztere bildet trotz seines hohen Schmelzpunktes eine weiche, zerreibliche Masse, die rein zur Kerzenfabrikation nicht verwendet werden kann, aber im hohen Grade die Eigenschaft besitzt, sich beim Erkalten zusammenzuziehen. Infolge seiner schwammigen Beschaffenheit hält dieses Stearin auch in der Warmpresse die färbenden Bestandteile zurück und läßt sich daher nur schwer reinigen.

Über die Brauchbarkeit der Sheabutter zur Seifenfabrikation gehen die Ansichten weit auseinander. Während Semler sie für sehr geeignet zu dem Zweck hält und meint, daß sie vor dem Palmöl den Vorzug hat, daß sie nicht gebleicht zu werden braucht, schreibt Lewkowitsch[1]), daß ihr großer Gehalt an unverseifbarer Substanz ihre ausgedehnte Verwendung in der Seifenfabrikation verhindert. Nach C. Dirks[2]) kann sie nur als Zusatzfett verwendet werden. Für sich allein versotten, verbindet sie sich am besten mit einer 10- bis 12grädigen Lauge und gibt damit, wenn leicht abgerichtet, einen ziemlich klaren Leim. Der Verband ist aber nur ein sehr loser, indem schon eine verhältnismäßig geringe Mehrzugabe von Lauge genügt, um ihn sofort auseinanderzureißen. Der abgesalzene Kern siedet im Kessel ziemlich grützig; es fehlen die in sich geschlossenen Kernklumpen, die man bei den Seifenkernen anderer Fette zu finden gewohnt ist. Am besten versiedet man die Sheabutter zusammen mit Palmkernöl; hier kann man bis zu einem Drittel des gesamten Fettansatzes verwenden.

Will man Sheabutter zur weißen Wachskernseife verwenden, so darf man nicht den Fettansatz aus Sheabutter und Palmkernöl allein nehmen, sondern muß, um die sich in der Seife geltend machende Bröckligkeit der Sheabutter zu vermindern, ein Fett mitverarbeiten, das Geschmeidigkeit in die Seife bringt; sehr gut eignet sich hierzu Erdnußöl oder helles Kammfett. Bestände der Fettansatz z. B. aus 50 % Palmkernöl, 30 % Sheabutter und 20 % Kammfett, so würden die letzteren beiden Fette mit einer 12grädigen Lauge vorzusieden sein. Um schon hier einen haltbareren Verband zu erzielen, ist es zweckmäßig, ca. 10 % Palmkernöl mit vorzusieden. Der Leim kann jetzt auf ziemlich kräftigen Stich abgerichtet werden; sodann wird bis zum Ablaufen der klaren Lauge ausgesalzen. Nach einigen Stunden Ruhe wird der abgesetzte Leimkern auf Ätznatronlauge von 26 bis 28° Bé gegeben und schaumfrei klar gesotten, um nachher mit den fehlenden 40 % Palmkernöl verbunden zu werden. Das weitere Sieden erfolgt in bekannter Weise; nur beim Kürzen der

[1]) Chemie und Analyse der Fette, Öle und Wachse, 2. Bd., S. 281, Braunschweig 1905.

[2]) Seifenfabrikant 1904, S. 154.

Seife muß darauf geachtet werden, daß sie nicht zu stark getrennt wird. Man entnimmt hierbei zweckmäßig in einem Handschöpfer Proben, um zu beobachten, ob der Leim noch etwas spinnt. Soweit darf die Seife nicht getrennt werden, daß das Spinnen ganz aufhört, weil sich die Seife sonst schlecht absetzt. Überhaupt ist es bei der Verarbeitung von Sheabutter in der angegebenen Menge von Vorteil, die Seifen im Kessel absetzen zu lassen. Sie setzen sich bei der vorhandenen Kesselwärme besser und reiner ab als in der Form, auch wenn letztere noch so dicht mit Matratzen und Decken umhangen ist. Ist man einmal mit der Kürzung zu weit gegangen, so zeigen solche in der Form abgesetzte Seifen oft Laugenstiche. Ferner scheidet sich der Leim oft so schlecht aus, daß die ganze untere Hälfte wieder in den Kessel zurückwandern muß. Wenn die Seife im Kessel, um ein gutes Absetzen zu erzielen, schön warm verpackt wird und nach einer Kesselruhe von 24 bis 30 Stunden in die mit Matratzen umhüllte Form gelangt, so bildet sie auch jetzt noch schönen Silberglanz.

Gut verwendbar ist die Sheabutter zusammen mit Palmkernöl zu Harzkernseifen bei einem Harzzusatze bis zu 25 % und liefert bei sachgemäßer Behandlung gut verkäufliche Seifen; dagegen ist sie zu allen Seifen, die nachträglich gefüllt werden sollen, wegen ihrer sehr geringen Bindekraft nur mit äußerster Vorsicht zu verwenden.

Nach Dirks ergibt Sheabutter 136 % Ausbeute. Erwähnenswert ist ihr großer Gehalt an unverseifbaren Stoffen.

**Illipeöl und Bassiaöl.** Nach Lewkowitsch[1]) ist das Illipeöl, auch Mahwabutter genannt, das Fett aus den Samen von Bassia latifolia, während die Samen von Bassia longifolia das Bassiaöl oder die Mowrahbutter liefern. Das Illipeöl ist gelb; im geschmolzenen Zustande variiert die Farbe von gelb bis orange. Das Bassiaöl ist im frischen Zustande ebenfalls gelb, wird aber an der Luft leicht gebleicht. Es hat einen bitteren, aromatischen Geschmack und einen charakteristischen Geruch, der an Kakaobohnen erinnert.

Die im Handel erhältliche Mowrahbutter ist nach Lewkowitsch ein Gemisch von Mahwabutter und Mowrahbutter; sie soll in großen Mengen aus Indien nach England und Frankreich eingeführt werden und dort in der Kerzen- und Seifenfabrikation Verwendung finden.

Nach C. Dirks[2]) hat man mit dem Bassiaöl in der Seifenfabrikation schlechte Erfahrungen gemacht. Wenn die Seifen auch nicht so spröde wie die aus Sheabutter gefertigten ausfallen, so sind sie doch in Festigkeit und Haltbarkeit nicht als tadellos zu bezeichnen. Will man Bassiaöl zu weißen Kernseifen verarbeiten, so muß es vorgesotten werden, da es ganz bedeutende Mengen Pflanzenschleim und andere Unreinigkeiten enthält. Verarbeitet man größere Mengen Bassiaöl zu abgesetzten Kernseifen, so kann die Ausscheidung

[1]) Chem. Technologie der Fette, Öle und Wachse, 2. Bd., S. 275 u. 277, Braunschweig 1905.

[2]) Seifenfabrikant 1904, S. 249.

von pflanzlichen Verunreinigungen so stark sein, daß Kesselwandungen und Kesselboden mit einem dunkelgrünen, zähen, nicht verseifbaren Belag überzogen werden. Dieser Belag ist, wenn erkaltet, von einer solchen Zähigkeit, daß er nur mit Mühe von den Kesselwänden entfernt werden kann. Man muß bei Bassiaöl 15 % Unreinigkeiten rechnen, und soll seine Verseifung Vorteil gewähren, so muß es sich beim Einkauf um 20 % billiger als Palmkernöl stellen. Zu Kernseifen, die nachträglich gefüllt werden sollen, ist es mit Vorsicht zu verwenden, da es zu viel fremde Stoffe in die Seife bringt, die die Haltbarkeit des Verbandes beeinflussen.

Nach G. Knigge[1]) gehört die Mowrahbutter zu den festen Fetten der Ölsäuregruppe. Der Schmelzpunkt wird stets verschieden angegeben, von 25 bis 42° C. Diese starke Schwankuug erklärt sich wahrscheinlich aus dem verschieden hohen Gehalt an freien Fettsäuren. Ebenso ist es mit dem Erstarrungspunkt, der zwischen 17 und 36° C liegt. Die Jodzahl liegt zwischen 50 und 60. Das neutrale Fett enthält 10 % Glyzerin. Die Fettsäuren haben einen Titer von 40° C und eine Verseifungszahl von 203. Das Fett verseift sich am besten mit Laugen von 20° Bé; die daraus hergestellten Seifen besitzen aber keine große Schaumkraft.

Die von der Mowrahbutter abfallenden Fette zeigen eine große Verseifbarkeit, sind aber zur Seifenfabrikation nicht zu empfehlen, da sie auch in geringen Mengen (ca. 10 % vom Fettansatz) der Seife einen unangenehmen, lederartigen Geruch erteilen. Das gereinigte neutrale Öl kann in nicht zu großen Mengen zu allen Haushaltseifen verwendet werden.

Im frischen Zustande ist die Mowrahbutter graugelb; sie wird aber an der Luft gebleicht. Das im Handel vorkommende Öl enthält beträchtliche Mengen freier Fettsäuren, deren Krystalle sich unter dem Mikroskop erkennen lassen. So fand Nördlingen in einer Probe 28,54 % freie Fettsäuren, und Proben, die im Laboratorium von Lewkowitsch untersucht wurden, enthielten 17,2 bis 20 %. Der Hauptbestandteil der freien Fettsäuren in der Mowrahbutter ist Palmitinsäure.

**Pineytalg.** Der Pineytalg, auch Pflanzentalg, Malabartalg und Vateriafett genannt, wird aus den Samen der Vateria indica L., eines in Ostindien heimischen Baumes, die unter dem Namen „Butterbohnen" seit einiger Zeit über Marseille und Triest und früher auch schon aus Singapore über London in den Handel kamen, gewonnen. Sie enthalten in lufttrockenem Zustande 49,21 % eines grünlichgelben, im Lichte sich rasch bleichenden festen Fettes, das sich durch einen eigentümlichen, angenehmen, schwach balsamischen Geruch auszeichnet. Fett, das sich Fr. v. Höhnel und J. F. Wolfbauer[2]) selbst aus dem Samen des Handels dargestellt hatten, zeigte einen Schmelzpunkt von 42° C, während anderweitig ange-

---

[1]) Seifenfabrikant 1914, S. 465.
[2]) Dingl. pol. Journ. **252**, S. 333. — Seifenfabrikant 1884, S. 281.

geben wird, daß es bei 36,5° C schmilzt und bei 30,5° C erstarrt. Das Vateriafett ist sehr leicht verseifbar. Zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett sind 191,9 mg Kalihydrat erforderlich. Dabei scheiden sich 8,4 % Glyzerin aus. Die aus den Verseifungsprodukten abgeschiedenen Fettsäuren schmelzen bei 56,6° C und erstarren bei 54,8° C; sie sind ein Gemenge von Ölsäure mit festen Fettsäuren. Letztere schmelzen bei 63,8° C und betragen 60% vom Gewicht des Pflanzentalges. Mit diesem hohen Schmelzpunkte ist jedoch keineswegs ein hoher Härtegrad verknüpft; das hervorragend kristallinische Produkt ist vielmehr weich und leicht zerreiblich.

Nach C. Dirks[1]) verseift sich der Pflanzentalg, allein versotten, mit einer Lauge von 12° Bé zu einem klaren Leim, und es resultiert daraus beim Aussalzen ein schöner, geschlossener Kern von ca. 142 % Ausbeute. Sehr gut eignet sich das Fett zu sämtlichen Harzkernseifen. Wenn die hellen Oranienburger Seifen auch anfangs etwas von der grünen Färbung des Fettes angenommen haben, so bleichen sie doch bald zur Zufriedenheit nach. Zu Seifen mit weißem Grunde eignet sich der Pflanzentalg seiner grünen Farbe wegen nicht; dagegen zeigt er sich gegen Aufnahme von Füllungen nicht ablehnend.

**Olivenöl.** Das Olivenöl ist unter allen Ölen das am längsten bekannte. Schon im Pentateuch geschieht seiner Erwähnung. Die Kultur des Ölbaumes wird in den Mittelmeerländern, in Spanien, Portugal, Südfrankreich, Italien, Istrien, Dalmatien, Griechenland, an der marokkanischen Küste, ferner in der Krim und in Palästina betrieben. Seit einigen Jahrhunderten findet man Ölbaumpflanzungen auch in Amerika, besonders in Peru, wo staatliche Olivenhaine selbst im sterilen Boden der Küstengegenden anzutreffen sind, und in vielen Gegenden Mexikos.

Das ältere Verfahren der Ölgewinnung aus Oliven bestand meist darin, daß man aus den besten Früchten durch kalte Pressung höchstens 10 bis 15 % Öl gewann und dies als feinstes Speiseöl unter dem Namen „Jungfernöl“ in den Handel brachte. Die bei der ersten Pressung verbleibenden Kuchen wurden in kaltem Wasser geweicht und dann einer abermaligen Pressung unterworfen, wobei man ein geringeres Speiseöl gewann. Die Kuchen von der zweiten Pressung wurden mit heißem Wasser behandelt und gaben bei der dritten Pressung Öl, das nur zu technischen Zwecken Verwendung finden konnte. Die Rückstände dieser Pressung, in Italien „Sanza“ genannt, enthalten oft noch 8 % und mehr Öl, das durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff gewonnen werden kann.

Öfter verfuhr man auch in der Weise, daß man die Oliven, in Haufen zusammengeschüttet, einer kurzen Selbstgärung überließ und sodann stark abpreßte. Bei dieser Gärung gelangen die Zellen aus dem gegenseitigen Verbande, und das Öl läßt sich infolgedessen weit vollständiger gewinnen. Es wird hierbei auch der Kern der Olive

[1]) Seifenfabrikant 1904, S. 250.

zerdrückt und auch dessen Öl nutzbar gemacht. Die Rückstände von dieser Pressung enthielten noch Öl. Sie wurden unter öfterem Besprengen mit heißem Wasser zwischen Mühlsteinen auf der sogenannten Nachmühle (recense oder ressence) gemahlen und dann in ein Becken gebracht, durch das ein Strom von kaltem Wasser floß. Hier wurde tüchtig umgerührt und hierauf das Ganze sich selbst überlassen. Der größte Teil des in den Rückständen enthaltenen Öles trat an die Oberfläche, floß aus dem ersten Bassin in ein zweites und drittes, setzte dabei die Kern- und Schleimteile ab und wurde schließlich abgeschöpft. Das auf diese Weise gewonnene Öl führte den Namen Nachmühlenöl (huile de ressence). Die Waschwasser und Rückstände von dieser Operation ließ man in Bassins (enfers) gelangen, die so groß waren, daß sie alles während einer Kampagne verbrauchte Wasser aufnehmen konnten. Hier schied sich nach monatelanger Ruhe das sogenannte Höllenöl (huile d'enfer) ab.

Heute wird in den meisten Olivenöl produzierenden Ländern rationeller verfahren. Man hat zum Zerkleinern der Olive Quetschmaschinen, die so reguliert werden können, daß entweder nur das Fleisch der Früchte zerquetscht wird, oder auch bei Engerstellung die Körner mit zerkleinert werden. Der Olivenbrei wird dann, wenn er zu naß ist, mit Stroh gemischt, oder, wenn er zu trocken ist, mit Wasser angefeuchtet und hierauf dem Drucke einer hydraulischen Presse unterworfen. Diese Pressen sind häufig so eingerichtet, daß die Masse darin, ohne sie erst herauszunehmen, angewärmt werden kann. Indem man erst schwächeren und dann stärkeren Druck gibt und schließlich unter Erwärmen preßt, erhält man abteilungsweise die verschiedenen Sorten Öle und kann in einer und derselben Presse die Ölabscheidung so weit treiben, als es überhaupt ohne Extraktion möglich ist.

Die durch Pressen gewonnenen Öle sind verschieden in ihrer Qualität, je nach der Beschaffenheit der verarbeiteten Früchte, ferner ob kalt oder warm gepreßt und ob beim Kaltpressen geringer oder starker Druck gegeben wurde.

Das reine Olivenöl ist von hellgelber bis grünlichgelber Farbe und mildem, angenehmem Geschmack. Es löst sich sehr wenig in Weingeist, aber schon in $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Teilen Äther und in 3 Teilen Essigäther. Die kaltgepreßten Öle enthalten bis 70 % Glyzeride der Ölsäure mit wenigen Prozenten der Linolsäuren. Das feste Fett besteht aus Palmitin und geringen Mengen Arachin. Das Unverseifbare im Olivenöl ist Phytosterin. Die heißgepreßten Öle sind reicher an Palmitin. Das spezifische Gewicht der kalt gepreßten Öle schwankt bei 15° C zwischen 0,915 und 0,918, während das spezifische Gewicht der heiß gepreßten Öle bis auf 0,925 steigt. Letztere setzen oft schon bei 10° C körnige Ausscheidungen ab und erstarren bei 0°, während ganz feine, kalt gepreßte Öle zuweilen erst bei 2° C anfangen sich zu trüben und bei —6° C das Palmitin ausscheiden. Die aus dem Olivenöl abgeschiedenen fetten Säuren schmelzen bei 22 bis 26° C

und erstarren bei 21 bis 22° C. Die Verseifungszahl des Olivenöls ist 191 bis 192, die Jodzahl 81,6 bis 84,6, die Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren 86,1. Der Glyzeringehalt beträgt 10 %. Die besseren Olivenöle werden häufig verfälscht, namentlich mit Sesamöl und Baumwollsaatöl. Das beste Mittel zur Erkennung reinen Olivenöls ist die Jodzahl, da fast alle zur Verfälschung gebrauchten Öle höhere Jodzahlen zeigen.

Zur Seifenfabrikation dienen hauptsächlich die Satzöle und die Sulfuröle; nur aus diesen lassen sich harte Riegelseifen herstellen, während die flüssigen Öle, außer mit Zusätzen von Kokosöl und andern harten Fetten, nur zu Schmierseifen verarbeitet werden können. Die Olivenölseifen vertragen, ebenso wie die Talgseifen, wenig Salz; schon mit 5 bis 8 % des letzteren lassen sie sich aussalzen. In ihrem Verhalten bei der Verseifung zeigen Satzöle und Sulfuröle insofern einen wesentlichen Unterschied, als erstere zur Einleitung der Verseifung einer schwachen Lauge bedürfen, letztere sich mit jeder ihnen gebotenen Lauge verseifen.

**Sulfuröl.** Von den Olivenölen kommt für die deutsche Seifenindustrie und damit auch für die Glyzerinfabrikation nur das sogenannte Sulfuröl in Betracht, das vor dem Kriege in bedeutendem Maßstabe, besonders zu Textilseifen, verarbeitet wurde.

Die nach zwei- oder dreimaligem Pressen des Olivenbreies verbleibenden Rückstände, die Sanza, enthalten noch 10 bis 20 % Öl, welches durch wiederholtes Zerkleinern und weiteres Pressen der Masse höchstens teilweise gewonnen werden kann. Man unterwirft sie deshalb der Extraktion, meist mit Schwefelkohlenstoff, der das Öl restlos auszieht. Er löst aus der Sanza nicht nur das Fett, sondern auch reichliche Mengen Chlorophyll, welches den erhaltenen Ölen eine intensiv grüne Färbung erteilt. Waren die Sanza nicht mehr frisch oder nicht gut aufbewahrt, so sind die extrahierten Öle nicht grün, sondern grünbraun bis grünlichgrau und enthalten große Mengen freier Fettsäuren[1]. Das aus der Sanza durch Extraktion gewonnene Öl führt im Handel gewöhnlich den Namen Sulfuröl. Es ist, je nach seinem Gehalt an freien Fettsäuren, der 50 bis 60 % und darüber betragen kann, mehr oder weniger dickflüssig. Nötig ist ein gutes Absetzenlassen oder Filtrieren, ehe man zum eigentlichen Bleichen schreitet. Der Zusatz eines geringen Quantums Silikaterde ist der mechanischen Vorreinigung förderlich. Eine zufriedenstellende Bleichung läßt sich dann meist durch bloße Behandlung mit Silikaterde erreichen. Die Temperatur wird auf 100 bis 105° C gehalten. Man braucht gewöhnlich 3 bis 4 % Bleicherde. Bei Sulfuröl minderer Qualität ist vor der Bleichung eine Vorreinigung mit Schwefelsäure oder mit Aluminiumsulfat vorzunehmen. Nimmt man Schwefelsäure, so darf sie nicht über 50° Bé stark sein.

Von chemischen Bleichmitteln kommen Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und hydroschweflige Säure in Anwendung. Ge-

[1]) Hefter, Technologie der Fette und Öle, Bd. 2, S. 399, Berlin 1908.

wöhnlich genügen 1 bis 2 % Kaliumbichromat oder 1 bis $1^1/_2$ % Permanganat. Man verrührt das Öl mit dem Bleichmittel und dem Säurezusatz 2 bis 3 Stunden bei 20 bis 22° C, erhöht die Temperatur dann langsam auf 80° C, bringt es zum Kochen und wäscht, nachdem man die Bleichlauge abgezogen hat, mit kochendem Wasser aus.

Enthält das Sulfuröl Harzöl oder Harz, so ist die Oxydationsbleiche ungenügend, da durch die Einwirkung der Oxydationsmittel auf das Harz oder Harzöl Verbindungen entstehen, welche die Bildung von hartnäckigen Emulsionen beim Auswaschen und nachherigen Spalten begünstigen, Emulsionen, die nur durch besondere Scheider zu trennen sind.

Mit hydroschwefliger Säure läßt sich nach Keutgen das Sulfuröl in folgender Weise bleichen: Das Öl wird erst mit 10 bis 12 proz. Schwefelsäure und nach dem Abziehen des Säurewassers bei 100° C mit 1 % Aluminiumsulfat in 40 proz. Lösung behandelt. Ein Auswaschen ist nicht erforderlich. Das Sulfuröl wird möglichst klar abgezogen und dann entweder mit Floridin, Tonsil oder dergleichen vorraffiniert oder direkt mit hydroschwefliger Säure gebleicht. Man bringt zuerst kaltes Wasser in den Bleichbottich, auf 100 kg Öl 50 kg Wasser, und darauf das Öl. Dann gießt man bei 20 bis 25° C durch ein bis auf den Boden des Bottichs reichendes Trichterrohr 1 kg Bisulfitlauge von 40° Bé ein, vermischt mit 8 kg Wasser, in das man 125 g Zinkstaub eingerührt hat. Das Sulfuröl, das wiederholt mit der Bleichlauge verrührt werden muß, nimmt allmählich eine hellere Farbe an, bis es lichtgelb wird. Einen Überblick über den Fortgang der Färbung gewinnt man dadurch, daß man von Zeit zu Zeit eine Probe nimmt und sie auf dem Wasserbade langsam anwärmt. Durch das Anwärmen erfolgt eine Nachbleichung, und das Sulfuröl scheidet sich klar vom Wasser bzw. von der Bleichlauge ab.

Der Bleichprozeß dauert 10 bis 20 Stunden, wobei ein sehr häufiges Durchkrücken unerläßlich ist. Nach beendigter Bleichung läßt man direkten Dampf einströmen und bringt die Bleichlauge allmählich zum Sieden. Nach $^1/_2$ stündigem guten Durchkochen und darauf folgendem Absetzen wird die Bleichlauge abgezogen, und es folgt ein wiederholtes Auswaschen.

Über die Normen, die für den Handel mit Sulfuröl in Italien festgesetzt sind, schreibt E. Manzella[1]): Als unterster zuverlässiger Wert der Verfeifungszahl gilt 180. Die meisten normalen Sulfuröle geben regelmäßig einen höheren Wert. Als Höchstwert für die Azidität wird ein Gehalt von 55 % Ölsäure als zulässig angesehen; dieser Wert ist jedoch zu niedrig gegriffen, wenigstens für aus sizilischer Sanza gewonnene Öle. Selbst aus frischer, noch nicht in Gärung übergegangener Sanza werden in Sizilien Öle mit einer 60 % übersteigenden Azidität gewonnen.

[1]) Seifenfabrikant 1920, S. 393.

Für die Oxysäuren sind maximal 6 % konventionell. Auf den Gehalt an Oxysäuren ist das Alter der Sanza bzw. des Öles von wesentlichem Einfluß, aber auch noch verschiedene andere Faktoren, so daß ein Parallelismus zwischen Oxysäuren und Alter des Öles nicht festgestellt werden kann.

Am wichtigsten wäre es, eine Höchstgrenze für Schmutz und Feuchtigkeit festzustellen. Die Seifenindustrie beansprucht, daß der Grenzwert bei 2 % liegt. Der Schmutz, d. h. der in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand, beträgt in normalen Sulfurölen selten mehr als 0,5 %; dagegen überschreitet schon die Feuchtigkeit allein fast immer 2 %. Das Öl hält immer eine gewisse Menge Kondenswasser im Emulsionszustande fest, die man selbst durch langes Erhitzen mit indirektem Dampf und langes Absetzen nicht zur Abscheidung bringen kann und die fast stets höher als 2 % ist.

Zu den Ausführungen von Manzella bemerkt H. Stadlinger[1]), der in letzter Zeit viele Sulfuröle zu untersuchen gehabt und durchschnittlich höhere Werte als die von Manzella als Norm angegebenen gefunden hat:

Zur Fettspaltung direkt wird Sulfuröl wohl selten herangezogen, soll dieses doch gespalten werden, so ist durchaus nötig, daß es zuvor einer gründlichen Vorreinigung unterworfen wird, einmal, um gute Fettsäuren und gutes Rohglyzerin zu erhalten, sodann aber auch, weil Benzinknochenfette, Sulfuröl und andere mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff gewonnene Extraktionsfette, wenn sie, nicht vorgereinigt, der Spaltung im Autoklaven unterworfen werden, einen unerträglichen Geruch entwickeln. Da das Sulfuröl schon beim Ausblasen sich mit dem Kondenswasser des Ausblasedampfes zu einer untrennbaren Emulsion vereinigt, so bildet sich, wenn es in den Reinigungskessel gebracht und mit Dampf aufgekocht wird, gewöhnlich eine gleichförmige Masse, aus der sich kein Wasser mehr ausscheidet. Um dies zu entfernen, verfährt man nach Benz[2]) wie auf Seite 69 beschrieben.

Bei dem hohen Gehalt der Sulfuröle an freien Fettsäuren ist die Ausbeute an Glyzerin eine nur geringe.

**Sesamöl.** Die Sesamsaat des Handels besteht aus den Samen zweier Bignoniazeen, Sesamum indicum L. und Sesamum orientale L. Sesam wird gebaut in den Mittelmeerländern, Indien, China und Afrika. Der Ölgehalt des Sesam schwankt zwischen 40 bis 48 %.

Die Sesamsaat wird meist dreimal gepreßt; die beiden ersten Pressungen erfolgen dann kalt, die dritte warm. Die kalt gepreßten Öle dienen als Speiseöle, die warm gepreßten hauptsächlich zur Seifenfabrikation. Der Geschmack der kalt gepreßten Öle ist milde, doch nicht so angenehm wie der des Olivenöls.

---

[1]) Seifenfabrikant 1920, S. 437.

[2]) Ubbelohde und Goldschmidt, Chemie u. Technologie der Öle und Fette, Bd. 3, S. 17, Leipzig 1910.

Das Sesamöl besitzt eine schöne hellgelbe Farbe, enthält eine geringe Menge eines harzartigen Körpers, der dem Öl durch öfteres Schütteln mit Eisessig entzogen werden kann, es hat ein spezifisches Gewicht von 0,922 bis 0,924 bei 15° C und erstarrt bei — 5° C zu einer gelblich weißen, durchscheinenden, etwas fettigen Masse von der Konsistenz des Palmöls, dem es in diesem Zustande sehr ähnlich ist. Das Öl besteht hauptsächlich aus Olein und enthält außerdem die Glyzeride der Linolsäure, der Stearinsäure und Palmitinsäure. Die Verseifungszahl ist nach Valenta 190, die der abgeschiedenen Fettsäuren 199,3, der Schmelzpunkt der letzteren 25 bis 26° C, der Erstarrungspunkt 22,3° C. Die Jodzahl des Öls ist 102,7 bis 106, die der abgeschiedenen Fettsäuren 108,9 bis 111,4.

Das Sesamöl gibt mit Zucker und Salzsäure eine karmoisinrote Farbe, eine Färbung, die es ermöglicht, es im Gemisch mit andern Ölen mit Sicherheit zu entdecken.

Die besten Sorten Sesamöl dienen vielfach zum Verschneiden von Olivenöl, während es selbst häufig mit Erdnußöl verfälscht wird. Zur Seifenfabrikation finden nur die Nachschlagöle oder die aus schlechtem Samen gepreßten oder extrahierten Öle Verwendung. Zu Riegelseifen kann man nur die dicken, fast weißen, viel Stearin oder Palmitin enthaltenden Satzöle verwenden, die sich beim Lagern des Öls absetzen. Die flüssigen Öle können aber als Zusatzöle zu Palmkernöl, Kokosöl, Talg und Palmöl bis zu 30% genommen werden und ergeben dann ebenfalls gute Seifen, die fest vom Schnitt sind.

Die aus schlechter, schimmliger Saat bereiteten Öle zeigen gewöhnlich einen sehr unangenehmen Geruch, der sich indessen durch Auskochen meist beseitigen läßt.

Die Sesamsatzöle verseifen sich leicht und verhalten sich dabei ähnlich wie Schweinefett. Wird das Sieden mit Ätznatronlauge ausgeführt, so werden die Satzöle zu der kochenden Lauge nach und nach zugegeben; auf 100 kg Öl rechnet man ungefähr 200 kg Lauge von 15° Bé. Die Verseifung des Öles findet schon statt, wenn auch nur ungefähr die Hälfte davon im Verhältnis zur Lauge im Kessel ist; aber auch wenn genügend Öl zur Lauge gegeben ist, siedet keine lange, glatte Leimseife, sondern eine krause, rosenbrechende Seife. Man muß deshalb das richtige Verhältnis zwischen Fett und Lauge vorher berechnen und dementsprechend zugeben und solange sieden, bis die Seife Druck hat, ohne auffälligen Stich zu zeigen. Das Aussalzen darf nicht stattfinden, solange die Seife noch schmierig ist; sonst bleibt letztere auch nach dem Aussalzen so und hält selbst nach dem Schleifen noch Lauge und Schmutzteile gebunden. Nach dem Aussalzen siedet die Seife blank, in großem Kern und ist vollständig schaumfrei. Um sie noch mehr zu härten, entzieht man der Seife noch Salzlauge und geht damit so weit, bis man wahrnimmt, daß die Seife nicht hochsieden kann. Die in diesem Stadium der Seife entnommenen Proben zeigen sich hart und zerreiben sich nach dem Erkalten wie feuchtes Mehl.

Die reinen flüssigen Sesamöle versieden sich ähnlich wie Leinöl; sie verseifen sich mit reiner Natronlauge schwer und geben auch keine kräftige Kernseife, dagegen läßt sich gehärtetes Öl sehr gut auf Kernseifen verarbeiten. Sesamöl wird heute meist als Fettsäure vorwiegend zur Schmierseifeerzeugung verwendet. Das bei der Fettspaltung erhaltene Glyzerinwasser gibt eingedämpft ein stark rotgelbes Rohglyzerin.

**Erdnußöl.** Das Erdnußöl ist das Öl aus der Frucht der Erdnuß (Arachis hypogaea), einer Leguminose, die besonders an der Westküste Afrikas, am Kongo und Senegal, in den Niam- und Mombattaländern, im inneren Afrika und Ostafrika, in Ostindien, auf Java und Sumatra, in Südamerika und den südlichen Teilen von Nordamerika, sowie auch in Südeuropa, Italien, Spanien und Frankreich heimisch ist. Geschälte Saat hat 42 bis 51 % Ölgehalt, der sich meist nach der klimatischen Lage ihrer Heimat einstellt.

Die Erdnußsamen werden dreimal gepreßt. Die beiden ersten Pressungen dienen als Speiseöl; doch findet das Öl der zweiten Pressung auch Verwendung in der Seifenfabrikation, namentlich zur Herstellung von Silberseife. Das eigentliche Öl für die Seifenfabrikation liefert die dritte Pressung, die unter Erwärmung erfolgt. Dieses Nachschlagöl ist ein Öl von gelblichbrauner Farbe und wenig angenehmem Geruch und Geschmack. Das Öl der ersten Pressung wird jetzt vielfach bei der Kunstbutterfabrikation verwendet.

Das Erdnußöl ist etwas dünnflüssiger als Olivenöl und enthält die Glyzeride der Ölsäure, der Linolsäure, der Stearinsäure, der Hypogaeasäure, der Arachinsäure und noch anderer Säuren. Das feinste kaltgepreßte Öl hat ein spezifisches Gewicht von 0,916 bei 15° C; das spezifische Gewicht der Nachlauföle ist höher und steigt bis 0,920. Das Erdnußöl gehört zu den nicht trocknenden Ölen, ist ziemlich haltbar und wird nicht so leicht ranzig. Es erstarrt bei — 3 bis — 4° C und wird erst bei — 7° C ganz fest.

Die Verseifungszahl des Erdnußöls wurde zu 191,3 bis 191,6 gefunden, die Jodzahl von Hübl zu 103, von Moore zu 87,3, die Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren von Morawski und Demski zu 95,5 bis 96,9 bestimmt. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren liegt nach Hübl bei 27,7, der Erstarrungspunkt bei 23,8° C.

Zusätze von Erdnußöl zu andern Ölen lassen sich durch den Gehalt an Arachinsäure erkennen. Verseift man ein verdächtiges Öl, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab und löst sie in kochendem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten die Arachinsäure in perlmutterglänzenden Kristallen aus.

Das kaltgepreßte Erdnußöl ist farblos und geruchlos, während das warmgepreßte Öl mehr oder weniger gefärbt ist und einen unangenehmen Geruch zeigt. Das gefärbte Öl läßt sich durch Lauge bleichen.

In der Seifenfabrikation findet das Erdnußöl Verwendung bei Kernseifen, Eschweger Seifen und Schmierseifen. Zur Verseifung

verwendet man Laugen nicht unter 18° Bé stark. Das Erdnußöl hat in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit dem Baumwollsaatöl, hat vor diesem aber den großen Vorzug, daß die Seifen keine gelben Flecke bekommen.

Von Schmierseifen ist es besonders für sogenannte Silberseife geeignet; es ist namentlich für jene Gegenden zu empfehlen, in denen diese Seife in zarter weißer Farbe verlangt wird, und dem Baumwollsaatöl bei weitem vorzuziehen. Auch zu den andern Schmierseifen, Naturkornseife, Glyzerinschmierseife und gewöhnlicher glatter Ölseife, ist es verwendbar; doch dürfte es hierzu wohl nur selten Verwendung finden, da es immer erheblich teurer als Leinöl zu sein pflegt. Bei Glyzerinschmierseife und glatter Ölseife kann man im Sommer von Erdnußöl, da es viel feste Fettsäuren enthält, höchstens bis zu 25% des Ölansatzes verwenden. Die Verseifung erfolgt bei Schmierseifen in bekannter Weise mit dem übrigen Fettansatz auf 18- bis 25 grädiger Äscherlauge.

Das Erdnußöl dritter Pressung, das gespalten werden soll, bedarf gründlicher Vorreinigung, wenn man helle Fettsäuren erzielen will. Der Glyzeringehalt des neutralen Öls beträgt 10,25%.

**Rizinusöl.** Das Rizinusöl wird aus den Samen von Ricinus communis L., der ursprünglich in Ostindien heimisch war, jetzt aber auch in Algier, Ägypten, Griechenland, Italien und Amerika kultiviert wird, durch Pressen gewonnen. Der entschälte Samen enthält bis zu 50 und 60% Öl.

Zur Herstellung von Rizinusöl für medizinische Zwecke verwendet man die schweren, gesunden Samen; doch wird das Öl erst durch Klären und Filtrieren brauchbar. Fehlerhafte Saat und die Rückstände von der Filtration der Primaöle werden zu Ölen zweiter Sorte verarbeitet. Solche Öle werden zum Teil in der Toiletteseifenfabrikation verwendet. Die Tertiasorten, aus den Satzölen und aus Rückständen extrahierten Öle sind dunkelgrün und unangenehm brenzlich riechend, die teils als Schmieröle, teils als Tournantöle in der Türkischrotfärberei Verwendung finden.

Das Rizinusöl ist farblos oder schwach gelblich, von anfangs mildem, hinterher etwas kratzendem Geschmack und sehr schwachem, aber nicht angenehmen Geruch. Es ist sehr dickflüssig und verdickt sich beim Stehen an der Luft noch mehr, bis es zuletzt in eine zähe Masse übergeht; doch trocknet es auch in dünnen Schichten nicht vollständig ein. Seinen Hauptbestandteil bildet das Glyzerid der Rizinusölsäure; außerdem enthält es noch Stearin und Palmitin. Das spezifische Gewicht des Rizinusöles schwankt zwischen 0,95 und 0,97 bei 15° C. In der Kälte unter 0° setzt das Öl ein weißes, stearinähnliches Fett ab und erstarrt bei —17 bis —18° C zu einer gelblichen, durchscheinenden Masse. Amerikanisches Rizinusöl scheidet oft schon bei 6° C starres Fett aus.

Reines Rizinusöl ist mit absolutem Alkohol und mit Eisessig in jedem Verhältnis mischbar. Es löst sich ferner bei 15° C in zwei Teilen 90 proz. und in vier Teilen 84 proz. Alkohol; dagegen ist es

fast unlöslich in Paraffinöl, Petroleum und Petroleumäther. Bei $16^0$ C bewirken $0,5^0/_0$ des Öles in diesen Lösungsmitteln schon Trübungen.

Die Verseifungszahl des Rizinusöles ist sehr niedrig; sie wurde von Valenta zu 181,0 bis 181,5 ermittelt. Die Jodzahl des Öles beträgt nach Hübl 84,4, die der abgeschiedenen Fettsäuren nach Morawski und Demski 86,6 bis 88,3. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt nach Hübl bei $13^0$, der Erstarrungspunkt bei $3^0$ C. Für Zwecke der Glyzeringewinnung kommt dieses Öl selten in Frage.

Für die Güte des Rizinusöles entscheidet das möglichst helle Aussehen und der Geruch. Reines Rizinusöl hält sich lange Zeit, ohne ranzig zu werden. Nach Lewkowitsch beruht dies darauf, daß bei dem üblichen Verfahren der Raffination des Öles durch Aufkochen mit heißem Wasser das Rizinusferment, das etwa mit Samenmehl beim Auspressen in das Öl gelangen könnte, zerstört wird. — Dem scheint aber doch nicht so zu sein, da selbst kalt gepreßter Rizinussamen (Preßlinge) nach längerem Lagern ein daraus extrahiertes Öl gibt, das selten über 5 bis $6^0/_0$ Azidität zeigt.

Das Rizinusöl verhält sich bei der Verseifung ähnlich dem Kokosöl. Es läßt sich leicht durch Zusammenrühren mit starker Natronlauge verseifen. Die so erhaltene Seife ist sehr weiß, amorph und durchscheinend und besitzt bei $70^0/_0$ Wassergehalt noch eine ziemliche Härte. Diese Härte soll aber daher rühren, daß beim Aussalzen viel Salz in der Seife bleibt, während die reine Seife ziemlich konsistenzlos wird. Sie hat ferner die Eigenschaft, daß sie sich in reinem Wasser löst, ohne es zu trüben oder opalisierend zu machen. Das Rizinusöl findet in der Seifenfabrikation hauptsächlich Verwendung bei Herstellung transparenter Seifen.

Über einen Spaltungsversuch von gehärtetem Rizinusöl berichtet die Öl- und Fettindustrie[1]): Das Material war gelblichweiß, halbfest, teigigzäh. Die Säurezahl betrug 22,4, die Verseifungszahl 185,9, der Aschengehalt $0,05^0/_0$ (Eisen, Kupfer, Nickel nicht nachweisbar), der Schmutz $0,01^0/_0$, die Jodzahl 29,2, die Azetinzahl 145,6, der Schmelzpunkt der Fettsäuren $62,5^0$ C. 1000 kg des gehärteten Öls wurden im Autoklaven mit $1^1/_2{}^0/_0$ Zinkoxyd bei einem Druck von 6,3 Atm. gespalten. Die Spaltungsdauer betrug 8 Stunden. Die Zinkseife wurde mit 15 kg Salzsäure zersetzt. Die erhaltenen Fettsäuren waren ziemlich weich und schmolzen schon bei $53^0$ C. Die Glyzerinausbeute stellte sich auf 103,4 kg (1100 l Glyzerinwasser mit $11,5^0/_0$ Glyzerin) bei einem Spaltungsgrad von $91,1^0/_0$. Die Säurezahl der Fettsäuren betrug nur 115,1, die Verseifungszahl 170,2, woraus sich ein Spaltungsgrad von nur $67,6^0/_0$ berechnet. Die aus der Fettsäure hergestellte Kernseife war weich und schwammig. Nach einiger Zeit fing sie an zu schwitzen und ranzig zu riechen. Eine Seife mit $15^0/_0$ des gehärteten Rizinusöls im Ansatz gab trotz normaler Abwicklung $0,83^0/_0$ Unverseifbares. Zum Vergleich wurden die Kennzahlen der Spaltungsfettsäure und diejenigen der durch

[1]) Öl- und Fettind. 1920, S. 136.

direkte Verseifung des gehärteten Rizinusöls erhaltenen Verseifungsfettsäure ermittelt. Die Azetinzahl wurde nach Normann, die Jodzahl nach Hübl-Walter bestimmt:

| | Schmelzpunkt | Säurezahl | Verseifungszahl | Azetinzahl | Jodzahl |
|---|---|---|---|---|---|
| Rizinusöl . . . . . . | — | — | 186 | 146 | 86 |
| do., gehärtet . . . . | 52° | 22,4 | 185,9 | 145,6 | 29,2 |
| Verseifungsfettsäure . | 62,5° | 141,0 | 170,1 | 138,7 | 29,8 |
| Spaltungsfettsäure . . | 53° | 115,1 | 170,2 | 57,5 | 40,4 |

Die Fettsäuren waren vollkommen glyzerinfrei. Die Esterzahlen 29,1 bzw. 55,1 müssen daher in Verbindung mit der gefundenen Azetinzahl auf die Bildung innerer Ester zurückgeführt werden. Diese konnten durch längere Einwirkung alkoholischer Lauge wieder rückgängig gemacht werden. Die Verseifungsfettsäuren lieferten nach 4 stündigem Kochen die Verseifungszahl 188,3. Ferner muß bei der Autoklavenspaltung, wie aus der erhöhten Jodzahl hervorgeht, die Härte zum Teil wieder rückgängig gemacht sein; es müssen ungesättigte Fettsäuren von neuem entstanden sein. Während sich für die Verseifungsfettsäuren 35% unveränderte Rizinusölfettsäure berechnen, enthalten die Spaltungsfettsäuren 47,4%.

**Baumwollsaatöl.** Das Baumwollsaatöl, von den Seifensiedern meist Kottonöl genannt, wird aus den Samen mehrerer Arten der Baumwollstaude, die zu den Malvazeen gehört, gewonnen. Die Baumwollsaatölindustrie ist besonders in Amerika stark entwickelt, aber auch in England, Frankreich und Deutschland bedeutend. 1000 kg Saat geben, je nach Beschaffenheit, 150 bis 200 kg Öl.

Das rohe Öl ist, je nach Alter und Herkunft der Saat, rötlich bis schwarz gefärbt. Meist wird es mit Ätzalkalien raffiniert, wobei die färbenden Substanzen zugleich mit der entstandenen Seife zu Boden gehen. Das so raffinierte Öl ist neutral und von hellgelber Farbe. Der Raffinationsrückstand wird als „Soapstock" bezeichnet. Öfter wird das Öl aber auch mit Oxydationsmitteln gebleicht. Das so gebleichte Öl zeigt eine leichte Fluoreszenz.

Das rohe Baumwollsaatöl ist dickflüssig, 28 bis 30 mal weniger flüssig als Wasser und hat ein spezifisches Gewicht von 0,922 bis 0,930 bei 15° C. Unter 10° C fängt es an, Palmitin auszuscheiden. Bei —2 bis —3° C erstarrt es. Das raffinierte Öl hat bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 0,923 bis 0,928. Während das rohe Öl im Geschmack und Geruch dem Leinöl ähnlich ist, hat das raffinierte Öl einen rein nußartigen Geschmack und helle Farbe. Das Baumwollsaatöl besteht in seinem flüssigen Anteile hauptsächlich aus Olein und einer geringen Menge des Glyzerids der Linolsäure, in seinem festen hauptsächlich aus Palmitin und vielleicht etwas Stearin. Der oben erwähnte unverseifbare Bestandteil beträgt nach Allen und Thomson 1,64%.

Die Verseifungszahl des Baumwollsaatöls ist 191 bis 196,5, die der abgeschiedenen Fettsäuren 203,9. Die Jodzahl des Öles ist 106 bis 108,7, die der Fettsäuren 110,9 bis 111,4. Die abgeschiedenen Fettsäuren schmelzen bei 35,2 bis 38,3° C und erstarren bei 35 bis 38° C.

Das rohe Baumwollsaatöl dient in Amerika zu Schmierzwecken, als Ersatz für Leinöl und zur Seifenfabrikation; das raffinierte Öl wird zur Seifenfabrikation, als Speiseöl und besonders zur Verfälschung anderer Öle verwendet. Es sollen Olivenöle vorkommen, die zur Hälfte aus Baumwollsaatöl bestehen.

Das rohe Öl ist weit leichter verseifbar als das mit Alkali raffinierte, was seinen Grund wohl darin hat, daß ersteres freie Fettsäuren enthält, während letzteres infolge der Behandlung mit Laugen bei der Raffinierung neutral ist. Das raffinierte Öl verseift sich allein mit stärkeren Laugen nur sehr schwer, dagegen leicht in Gemeinschaft mit leicht verseifbaren Fetten, wie Palmkernöl, Kokosöl usw. Allein kann man es nur allmählich mit schwachen Laugen zur vollständigen Verseifung bringen; eine auf diese Weise erhaltene Seife hat aber die schlechte Eigenschaft, daß sie sich schlecht aussalzen läßt und selbst bei großem Salzzusatz das überschüssige Wasser nicht vollständig abgibt. Eine solche stark wasserhaltige Seife ist so weich und schmierig, daß sie mit der Schaufel bearbeitet werden kann und beim Drücken mit der Hand Wasser abgibt, also keine wirkliche Kernseife darstellt. Frisch ist solche Seife weiß; nach dem Austrocknen aber wird sie gelb und zeigt einen üblen, eigentümlichen Geruch.

Während in Amerika, wie schon erwähnt, auch das rohe Baumwollsaatöl zur Seifenfabrikation dient, findet in Deutschland zu diesem Zweck nur das raffinierte Öl Verwendung. Man nimmt es sowohl zu harten wie zu weichen Seifen, aber fast nie allein, sondern beinahe stets in Gemeinschaft mit andern Fetten, letzteres wegen der schweren Verseifbarkeit des Öles und wegen des unangenehmen Geruches, den Baumwollsaatölseifen nach längerem Liegen zeigen. Diesen schlechten Geruch nach längerem Lagern zeigen aber nicht nur die reinen Baumwollsaatölseifen, sondern auch die Seifen, zu denen größere Mengen Baumwollsaatöl neben andern Fetten Verwendung fanden. Wesentlich vermindern läßt sich dieser Geruch, wenn man das Öl vor seiner Verwendung einige Zeit mit 25grädiger Sodalauge (Äscherlauge) kocht.

Das raffinierte Baumwollsaatöl, wie es gewöhnlich in den Handel kommt, ist für die meisten Seifen, bei denen es Verwendung findet, genügend hell; in einzelnen Fällen aber wünscht man es heller und erreicht dies, indem man das Öl mit kaustischer Lauge behandelt.

Zu harten Seifen findet es insbesondere in Verbindung mit Palmkernöl und Kokosöl Verwendung, da es die Eigenschaft besitzt, die Seifen aus letzteren Ölen zart und geschmeidig zu machen. Eine Zeitlang war das Baumwollsaatöl für glattweiße Kernseifen außerordentlich beliebt, man war entzückt von den damit erzielten zarten Seifen; aber das trübe Ende kam hinten nach: die gelben Flecke,

die so manchem Sieder das Leben schwer gemacht haben. Sie sind eine Folge des in dem Baumwollsaatöl enthaltenen unverseifbaren gelben, ölartigen Körpers, der bei der Raffinierung mit Lauge nicht zerstört wird und sich auch durch nochmalige Raffinierung des Öles nicht vollständig beseitigen läßt. Er ist wahrscheinlich auch die Ursache des schlechten Geruches, den die Baumwollsaatölseifen nach längerem Lagern zeigen. Außer diesem unverseifbaren Bestandteil trägt aber ohne Zweifel die schwere Verseifbarkeit des Baumwollsaatöls die Schuld, die bewirkt, daß unverseiftes Fett in der Seife bleibt. Es empfiehlt sich daher, das Baumwollsaatöl der Fettspaltung zu unterziehen und die erhaltenen Fettsäuren auf Kernseifen oder Schmierseifen zu verarbeiten. — Außer zu glattweißer Seife findet das Baumwollsaatöl von harten Seifen bei uns besonders noch zu glattgelber und Eschweger Verwendung. In Frankreich und Italien wird es in Gemeinschaft mit Erdnußöl in bedeutender Menge zu Marseiller Seifen verarbeitet, doch nicht zum Vorteil des Produktes.

Für Schmierseifen hat das Baumwollsaatöl ebenfalls vielfach Verwendung gefunden. Für glatte transparente ist es im Winter wegen seines verhältnismäßig hohen Palmitingehaltes nicht brauchbar, da sonst die Seifen leicht trüben. Sehr zweckmäßig für solche Seifen ist die Verwendung von Baumwollsaatöl im Sommer, da dieselben dann fester werden, als wenn nur reines Leinöl verarbeitet wird.

Sehr geeignet ist das Baumwollsaatöl zur Darstellung von glattgelber oder glattweißer Schmierseife, und ist dies die Seife, zu der es auch allein verwendet werden kann. Will man Seife mit Silberglanz herstellen, so muß man das Öl zuvor bleichen.

Auch zu Naturkornseife findet das Baumwollsaatöl Verwendung; doch ist hierbei große Vorsicht erforderlich. Die Seifen neigen zwar sehr zum Körnen, aber das Korn wächst leicht aus. Vor allem hat man sich zu hüten, irgendwie Soda in die Seife gelangen zu lassen, und darf nur beste hochgrädige Pottasche verarbeiten.

Die Eigenschaft des Baumwollsaatöls, einige Grade über Null Palmitin auszuscheiden, hat man in Amerika benützt, um ein Öl zu gewinnen, das weniger Palmitin enthält und sich zum Verfälschen von Olivenöl noch besser eignet, als das gewöhnliche raffinierte Baumwollsaatöl. Das abgeschiedene feste Fett, das von schmalzartiger Konsistenz ist, kommt unter der Bezeichnung „Baumwollenstearin", „Kottonstearin" oder „vegetabilisches Stearin" in den Handel.

Soll Baumwollsaatöl gespalten werden, so hat man zu beachten, ob man es mit amerikanischem oder mit englischem Öl zu tun hat. Während ersteres sich leicht läutern läßt und dabei zu verfahren ist, wie es beim Talg beschrieben wurde[1]), ist die Vereinigung von englischem Öl bei weitem schwieriger. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man zur raschen Abscheidung des Säurewassers dem Waschwasser etwas Salz zusetzt, das, ebenso wie die Schwefelsäure,

[1]) Vgl. S. 60.

emulsionstrennend wirkt. Vor allem hat man darauf zu achten, daß die Säure nicht zu konzentriert angewandt und das Öl nicht zu heiß gemacht wird, da sonst leicht eine Bräunung bei ihm hervorgerufen wird. Das verschiedene Verhalten des amerikanischen und englischen Baumwollsaatöls erklärt sich daraus, daß in Amerika die Saat kein längeres Lagern durchzumachen hat. Die Ölmühlen liegen meist in der Nähe der Baumwollplantagen, und gearbeitet wird in ihnen aus Furcht vor dem Verderben der Saat nur zur Erntezeit (September bis Dezember). Dagegen hat die in England fast ausschließlich verarbeitete ägyptische Saat erst einen längern Seetransport durchzumachen, wobei sie durch Selbsterhitzung sehr leidet. Obwohl nun das Öl nach seiner Gewinnung einer Raffination mit starker Ätzlauge unterworfen wird, zeigt sich doch bei der Spaltung insofern ein Unterschied, als das englische Öl etwas dunklere Fettsäuren liefert als das amerikanische.

Der Glyzeringehalt des Baumwollsaatöls beträgt 10%, was 11,5% von 28° Bé entspricht. Die erzielte Ausbeute richtet sich natürlich, wie bei allen Ölen, nach der Azidität des Öles und dem erreichten Spaltungsgrade der Fettsäure, 8% Rohglyzerin ist ein Durchschnittsergebnis.

**Kapoköl.** Das Kapoköl ist das Öl aus dem Samen des Kapok- oder Baumwollbaumes (Ceiba pentandra, Bombax pentandrum), aus der Familie der Bombaceen, die den Malvaceen, zu denen die Baumwollstaude (Gossypium) gehört, nahe verwandt ist. Der Kapokbaum ist in den Tropen heimisch und besonders in Ost- und Westindien und Südamerika weit verbreitet. Das Kapoköl hat eine grünlichgelbe Farbe und ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Baumwollsaatöl. Die Verseifungszahl wurde von Philippe zu 196,6 gefunden. Derselbe ermittelte einen Gehalt von 30% festen und 70% flüssigen Fettsäuren. — Das Öl findet in Holland, wo man aus Java importierte Saat preßt, vielfach als Ersatz für Baumwollsaatöl in der Seifenfabrikation Verwendung.

**Leinöl.** Das Leinöl wird aus dem Samen von Linum usitatissimum L., dem Lein oder Flachs, gewonnen. Der Flachs wird vorwiegend als Gespinstpflanze gebaut; nur wenige Länder kultivieren dieses Gewächs seines ölreichen Samens wegen. Die Flachspflanze liefert nur dann eine brauchbare Faser, wenn ihre Einerntung vor der Samenreife erfolgt. Die hierbei sich ergebenden Samen sind noch für die Ölgewinnung, aber nicht mehr für die Aussaat brauchbar.

Die reifen Leinsamen enthalten 30 bis 43% Öl, die nicht ausgereiften weniger. Kalt gepreßtes Leinöl ist fast farblos; warm gepreßtes ist von goldgelber Farbe, die aber bei längerem Lagern ins Braune übergeht. Das Öl aus frischem Samen ist schleimig, unklar und trübe. Das Leinöl besitzt einen eigentümlichen Geruch und ist von allen bis jetzt bekannten Ölen dasjenige, das am meisten trocknende Eigenschaft besitzt. An der Luft wird es unter Sauerstoffaufnahme bald ranzig und dickflüssig; in dünner Schicht trocknet es zu einem neutraleu, in Äther unlöslichen Körper, dem Linoxyn aus.

Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,930 bis 0,935 bei 15° C, wird erst viele Grade unter Null fest, nach Gusserow bei — 16° C, nach Saussure bei — 27,5° C, und schmilzt nach Glässner wieder bei — 26° bis — 20° C. Die aus dem Leinöl abgeschiedenen Fettsäuren schmelzen bei 11 bis 17° C und erstarren bei ungefähr 13° C. Die Verseifungszahl ist 189 bis 195, die Jodzahl 132 bis 180, die Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren 179 bis 182. Es enthält nur geringe Mengen von Glyzeriden fester Fettsäuren, Palmitin und Myristin, während der ca. 90% betragende flüssige Anteil wahrscheinlich aus den Glyzeriden der Linolsäure, Linolensäure, Isolinolensäure und Ölsäure besteht.

A. Grimme[1]) hat in 18 Proben Leinöl, die er selbst aus Leinsaat verschiedener Herkunft durch Ätherextraktion gewonnen hatte, das spezifische Gewicht bei 15° C, den Brechungsindex bei 40° C, die Säurezahl, die Verseifungszahl, die Esterzahl, die Jodzahl (nach Wijs), den Glyzeringehalt, den Fettsäuregehalt, das Unverseifbare und das mittlere Molekulargewicht der Glyzeride ermittelt. Er fand einen Glyzeringehalt von 10,15 bis 10,60%, im Mittel 10,43%, das spez. Gew. bei 15° C von 0,9350 bis 0,9375, im Mittel 0,9359, die Säurezahl von 0,15 bis 4,83, im Mittel 1,77, die Verseifungszahl 191 bis 194,6, im Mittel 193,0, die Esterzahl 188,6 bis 193,5, im Mittel 191,2, die Jodzahl 174,5 bis 184,2, im Mittel 180,7, den Fettsäuregehalt 95,62 bis 95,79%, im Mittel 95,69%, das Unverseifbare zu 0,43 bis 0,81%, im Mittel 0,64%, und das mittlere Molekulargewicht der Glyzeride von 323,5 bis 330,5, im Mittel 326,7.

Das Leinöl bzw. dessen Fettsäure war vor dem Kriege das am meisten in der deutschen Schmierseifensiederei angewandte Öl. Es eignet sich zu Winter- und Sommerseifen. Kaliseifen aus reinem Leinöl erfrieren nicht, selbst wenn sie den höchsten bei uns vorkommenden Kältegraden ausgesetzt werden. Im Sommer versiedet man zweckmäßig nicht Leinöl allein, sondern nimmt etwas Olein oder Baumwollsaatöl hinzu. Für die jetzt in manchen Gegenden Deutschlands, namentlich am Rhein und in Westfalen, üblichen transparenten hellen Schmierseifen muß das Leinöl zuvor gebleicht werden; man benützt dazu entweder die Bleiche mit Lauge oder vielfach auch, um der Aufarbeitung der Rückstände von der Laugenbleiche überhoben zu sein, die Bleiche mit Schwefelsäure. Leinöl verseift sich im allgemeinen leicht. Ein mit Lauge gebleichtes Öl verseift sich, da es vollkommen neutral ist, immer etwas schwerer, als ein rohes oder durch Säure gebleichtes. Zu beachten ist, daß ein dünnes Öl, wie Leinöl, zur Schmierseife stets etwas kaustischere Laugen bedarf, als ein Öl, das mehr feste Bestandteile enthält, da sonst die Seifen zu weich werden. Einen Vorteil gewährt das Leinöl noch, daß manche Destillatoleine, die für sich versotten, keine brauchbare Seife ergeben, sich in Gemeinschaft mit Leinöl ganz gut verarbeiten lassen. Die Schmierseifenausbeute beträgt 236 bis 240%.

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1919, S. 116.

Wenn Leinöl gespalten werden soll, so ist zu beachten, daß es sehr viel Schleim enthält, der zuvor beseitigt werden muß. Um helle Fettsäuren aus diesem Öl durch die Twitchell-Spaltung zu erhalten, haben Sudfeldt & Co. folgende Vorschläge gegeben, die im übrigen auf die meisten Öle bzw. Fette Anwendung finden sollen: „Es ist unbedingt darauf zu achten, daß beim Fördern des Leinöls kein Wasser mit in den Waschbehälter gelangt, also auch kein Kondenswasser.“ Das Öl wird im Waschbehälter ohne Anwärmen unter flottem Krücken mit 2% Schwefelsäure von 60° Bé, die man allmählich zufließen läßt, vermischt. Wenn alle Säure zugeflossen ist, krückt man nochmals eine Viertelstunde. Wenn diese Behandlungsweise normal gewirkt hat, muß das Öl ein trübes, schwarzes Aussehen haben. Man überläßt die Masse nun während der Nacht der Ruhe und läßt sie am andern Morgen in den Twitchell-Spaltbottich fließen.

Auf dem Boden des Waschbehälters findet man nach dem Ablassen des Öls eine zähe, schwarze Schicht, die aus Säure, Eiweißteilen und Öl besteht. Dieser Säureteer wird gesammelt und später in einem Holzfasse oder verbleiten Behälter mit Salzlauge und mit direktem Dampf durchgekocht, wobei alles Öl zurückgewonnen wird.

**Leindotteröl.** Das Leindotteröl, auch Dotteröl genannt, ist das Öl aus dem Samen des Leindotters (Camelina sativa), einer Cruzifere. Diese Ölfrucht wird wenig gebaut. E. Baumann[1]) sagt darüber: „Unter guten Bodenverhältnissen bedeutet ihr Anbau eine Bodenverschwendung.“

Das Leindotteröl ist goldgelb, schwach trocknend und von schwachem, aber eigentümlichem Geruch und Geschmack; es hat ein spezifisches Gewicht von 0,925 bis 0,930 bei 15° C und wird bei — 18° C fest. Die daraus abgeschiedenen Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Das Leindotteröl wird in verhältnismäßig geringer Menge produziert und hat daher keine große Bedeutung. In der Seifenfabrikation findet es Verwendung an Stelle von Leinöl zu Schmierseifen. Letztere erfrieren auch bei größter Kälte nicht. Man nimmt deshalb dieses Öl im Winter gern zu Naturkornseifen; aber auch im Winter ist davon abzuraten, da der ihm eigentümliche Geruch der Seife lange anhaftet. Im Sommer sind die Faßseifen aus Leindotteröl gar nicht zu halten, sie schmelzen schon unter 20° C.

**Sojabohnenöl.** Das Sojabohnenöl ist das Öl aus dem Samen von Glycine hispida (Soja hispida), einer Leguminose, die besonders in der Mandschurei in großem Maßstabe kultiviert wird. Das Öl ist heller als gepreßtes Leinöl und fast frei von Chlorophyll. Nach H. Mathes und A. Dahle[2]) enthält es 15% gesättigte und 80% ungesättigte Fettsäuren (56% Ölsäure, 19% Linolsäure und 5% Linolensäure). Die Verseifungszahl beträgt 190,6 bis 194, das spezifische Gewicht 0,924 bis 0,927 bei 15° C, der Erstarrungspunkt des Öls 8 bis 15° C, der Fettsäuren 23 bis 25° C.

---

[1]) Schriften des Reichsausschusses für Öle und Fette, Heft 8: Der Ölfruchtbau von Dr. E. Baumann, Berlin.

[2]) Arch. d. Pharm. 1911, S. 424.

Rohes Sojabohnenöl ist für glatte Schmierseifen gut verwendbar[1]). Man kann davon im Sommer 50 bis 60%, im Winter bis zu 30% neben Leinöl verarbeiten, wobei die Ausbeute ziemlich dieselbe wie bei Leinöl ist. Man verseift das Sojabohnenöl ähnlich wie Talg und Kottonöl mit sehr schwachen Laugen. Kottonöl, Sojabohnenöl und Maisöl haben ziemlich die gleiche Verseifungszahl. Die Ausbeute an abgesetzter Kernseife schwankt bei Bohnenöl zwischen 145 und 148%[2]).

**Mohnöl.** Das Mohnöl, das Öl aus dem Samen von Papaver somniferum, ist bei uns hauptsächlich Speiseöl. An die Seifensiedereien gelangen höchstens die Satzöle oder Extraktionsöle der Preßkuchen, die auf Schmierseife verarbeitet werden, es kommt daher für die Fettspaltung kaum in Frage.

**Sonnenblumenöl.** Das Sonnenblumenöl, das Öl aus den Kernen von Helianthus annuus, wird besonders in Rußland gewonnen. Es ist klar, hellgelb und hat, wenn kalt geschlagen, einen angenehmen Geruch und milden Geschmack. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,924 bis 0,926 und erstarrt bei —16° C. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Fettsäuren liegt bei 23° C, ihr Erstarrungspunkt bei 17° C. Die Verseifungszahl ist 190 bis 194, die Jodzahl 120 bis 130.

Das Sonnenblumenöl wird heute zum größten Teile in Rußland selbst verbraucht; das kalt gepreßte als Speiseöl, das heiß gepreßte namentlich in den Seifensiedereien. Früher kamen auch bedeutende Mengen nach Deutschland. Das Öl wurde von den Seifensiedern gern genommen und zu Riegelseifen und Schmierseifen verwendet.

**Rüböl.** Mit dem Namen Rüböl bezeichnet man die Öle der verschiedenen Brassicaarten. Der Rübensamen besitzt einen Ölgehalt, der sich zwischen 32 bis 45% bewegen kann. Das spezifische Gewicht des Rüböls schwankt zwischen 0,9128 und 0,9175 bei 15° C. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen —2° und —10° C. Die ausgeschiedenen Fettsäuren schmelzen bei 18 bis 20° C und erstarren bei ungefähr 12° C. Die Verseifungszahl ist 177 bis 179, die Jodzahl 100 bis 103,6, die Jodzahl der Fettsäuren 96,3 bis 99,02. Die Rüböle bestehen hauptsächlich aus den Glyzeriden der Ölsäure, Stearinsäure und Brassicasäure und enthalten nach Allen und Thomson 1% unverseifbare Substanz. Der Gehalt an Brassicasäure ist die Ursache des sehr niedrigen Verseifungswertes. Die Farbe der Rüböle ist hell oder dunkel braungelb, das Produkt des Vorschlags immer etwas heller als das des Nachschlags. Frisch sind die Rüböle fast geruchlos; das abgelagerte Öl zeigt dagegen einen eigentümlichen Geruch. Der Geschmack ist kratzend von flüchtigen Beimengungen; besonders tritt dies bei den Ölen des Nachschlags hervor.

In der Seifenfabrikation findet das Rüböl nur selten Anwendung; zuweilen werden die dicken Satzöle auf Schmierseife verarbeitet. Es verseift sich schwer, und die daraus dargestellten Schmierseifen

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1909, S. 360. [2]) Seifens.-Ztg. 1909, S. 1103.

gehen schon bei geringer Kälte auseinander. Mit Natronlauge gibt Rüböl eine schlechte, krümelige Seife.

Rüböl wird heute in großen Mengen in der Speiseölindustrie verwendet, geht auch gehärtet als talgartiges Fett, bzw. Fettsäure, an die Siedereien. Rüböl wird auch als Brennöl, Schmieröl und zu Starrschmieren verwendet.

**Senföl.** Das Schwarzsenföl, das vom schwarzen Senf (Sinapis nigra), und das Weißsenföl, das vom weißen Senf (Sinapis alba), zweier Cruziferen, stammt, sind beide dem Rüböl sehr ähnlich, aber trotzdem für die Seifenfabrikation nicht so untauglich wie dieses, eignen sich vielmehr nach Hefter[1]) gut für die Seifenfabrikation, was von K. Schiwitz[2]) bestätigt wird, der Gelegenheit hatte, Senföl und Senfölfettsäure auf Schmierseife zu verarbeiten. Die Senföle waren früher den deutschen Seifensiedern gänzlich unbekannt; da aber nach E. Baumann[3]) der weiße Senf jetzt nach Raps und Rübsen die am meisten angebaute Ölfrucht in Deutschland ist, so ist anzunehmen, daß das Weißsenföl auch in die deutschen Seifenfabriken gelangt. Die Verseifungszahl des Schwarzsenföls beträgt 173,3 bis 175,8, die des Weißsenföls 170,3 bis 174,6.

**Maisöl.** Das Maisöl, das Öl aus den Samen von Zea mays, wird aus den Maiskeimen gewonnen, die ein Nebenprodukt der Fabriken bilden, welche Mais auf Stärke, Stärkezucker und Spiritus verarbeiten. Das frisch gepreßte Öl ist zähflüssig und hellgelb bis goldgelb, von angenehmem Geruch. Maiskeime wurden besonders im letzten Kriege in großen Mengen auf Maisöl verarbeitet. Das Öl hat ein spezifisches Gewicht von 0,9215 bei 15° C und erstarrt bei — 10° bis — 15° C zu einer ziemlich festen weißen Masse. Die Verseifungszahl desselben ist 188,1 bis 189,2, die der abgeschiedenen Fettsäuren 198,4, die Jodzahl des Öles 119,4 bis 119,9, die der Fettsäuren 125,0. Das Öl zeigt keine Sauerstoffaufnahme. Es enthält 1,35 bis 1,55 Unverseifbares und ist ziemlich löslich in Azeton, unbedeutend in Alkohol und Eisessig.

Wird das Öl nach dem Pressen nicht sofort zur Entfernung der hineingeratenen Eiweißstoffe filtriert, oder gelangen die Maiskeime erst nach eingetretener Malzgärung zur Pressung, so entsteht ein Gärungsprozeß, bei dem es sich rasch färbt und spaltet. Solches Öl bedarf einer Bleiche, die entweder mit Chemikalien, aber wohl am meisten mit Bleicherden durchgeführt wird.

Um aus Maisöl helle Fettsäuren und ein gutes Rohglyzerin zu erhalten, wird man es ebenso vorreinigen müssen wie Sulfuröl. — Gespalten werden wohl nur die Öle mit weniger als 50% freier Fettsäure. Maisöl wird auch gehärtet und als talgartiges Fett oder Fettsäure der Seifenerzeugung zugeführt. Gute Öle wurden während des Krieges auch in Deutschland auf Speiseöl verarbeitet.

---

[1]) Technologie der Öle und Fette, Bd. 2.
[2]) Seifenfabrikant 1909, S. 646. [3]) A. a. O.

**Hanföl.** Das Hanföl wird aus dem Hanf, dem Samen von Cannabis sativa L., geschlagen. Die Pflanze ist diözisch, so daß also nur die weibliche Pflanze Samen trägt. Mit dem Hanf verhält es sich ganz ähnlich wie mit dem Flachs; er wird auch vorwiegend als Gespinstpflanze gebaut, und müssen, wenn die Faser gut sein soll, die Pflanzen vor der vollständigen Samenreife geerntet werden. Zur Ölgewinnung dient deshalb auch hauptsächlich nicht vollkommen ausgereifter Samen, während vollständig reifer Samen meist nur zur Saat verwendet wird. Der reife Samen ist glatt, groß und von fast schwärzlicher Stahlfarbe, der innere Kern ist stark, voll und weiß; unreifer ist klein und weich, seine Farbe weißlichgrau, der innere weiße Kern fehlt; statt dessen ist meist eine graue, pilzige Masse in der Schale.

Das Hanföl kommt hauptsächlich aus den russischen Ostseeprovinzen zu uns; in den inländischen Ölfabriken wird nur wenig Hanf verarbeitet. Es besitzt einen ziemlich starken Geruch und mild faden Geschmack; frisch ist es hellgrün oder grünlichgelb, wird aber mit der Zeit braungelb. Sein spezifisches Gewicht ist 0,925 bis 0,931 bei 15° C. Das Hanföl wird bei —15° C dick und bei — 27° C fest. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren ist nach Hübl 19° C, der Erstarrungspunkt 15° C. Die Verseifungszahl des Öles ist nach Valenta 193,1, die Jodzahl nach Hübl 143, die Jodzahl der Fettsäuren nach Morawski und Demski 122,2 bis 125,2. In kochendem Alkohol löst sich Hanföl in allen Verhältnissen; von kaltem Alkohol erfordert es dagegen 30 Teile. Eine Lösung in 12 Teilen kochendem Alkohol scheidet beim Erkalten Stearin aus. Das Hanföl gehört zu den stark trocknenden Ölen. Es enthält neben Stearin und Palmitin hauptsächlich das Glyzerid der Leinölsäure und wenig Glyzerid der Linolen- und Isolensäure. Das Hanföl fand früher vielfach in der deutschen Schmierseifensiederei, namentlich zu Winterseifen, die Frost aushalten sollten, Verwendung. Die Schmierseifen aus Hanföl haben eine dunkelgrüne Farbe. Die heutigen grünen Schmierseifen des Handels sind meist künstlich gefärbte Leinölseifen.

## c) Gehärtete Fette.

Der von den Kaltpressen in den Stearinfabriken ablaufende flüssige Anteil, der hauptsächlich aus Ölsäure besteht, das „Olein“, hat im allgemeinen einen geringeren Wert als das „Stearin“.

Zu Zeiten der Not an Weichfettsäuren und gutem Geschäftsgange der Textilindustrie kann das Olein nicht nur gleichpreisig werden mit dem Stearin, sondern letzteres sogar im Werte überholen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese flüssige Fettsäure in feste, zur Kerzenfabrikation geeignete Verbindungen überzuführen. Von den zu diesem Zweck empfohlenen Verfahren hat sich keines als technisch einwandfrei bewährt, bis es schließlich gelungen ist, alle ungesättigten Fettsäuren sowie auch deren Glyzeride durch Wasser-

stoffanlagerung mit Hilfe von Katalysatoren in gesättigte Fettsäuren überzuführen. Da die gehärteten Fette bereits vor dem Kriege eine erhebliche Rolle in der Seifenfabrikation gespielt haben und diese voraussichtlich mit der Zeit auch in der Stearinfabrikation spielen werden, dürfte es angebracht sein, etwas näher darauf einzugehen.

Die wissenschaftliche Grundlage des Verfahrens, durch Mitwirkung von Katalysatoren Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen anzulagern, haben Sabatier und Senderens[1]) geschaffen. Sie leiteten ungesättigte Körper in gasförmigem oder dampfförmigem Zustand gemeinsam mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel. Dieses wurde in der Weise hergestellt, daß man Nickelnitrat bis zur völligen Umwandlung in Oxyd erhitzte und dann das wasserfreie Nickeloxyd in einem starken Wasserstoffstrom bei 320 bis 350° C zu Metall reduzierte. Da das so hergestellte Metall hierbei aber leicht oxydiert und seine katalysatorischen Eigenschaften verliert, ist es sorgfältig vor Luft zu schützen. Bei Behandlung von Gasen oder verdampften Flüssigkeiten mit so hergestellten Kontaktsubstanzen tritt bei 170 bis 180° C eine glatte Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte doppelte und dreifache Bindungen ein. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden in die entsprechenden gesättigten übergeführt.

Später fand Ipatiew[2]), daß Nickeloxyd und Kupferoxyd unter hohem Druck und bei hoher Temperatur katalysatorisch wirken, nicht aber bei gewöhnlichem Druck. Dagegen haben F. Bedford und E. Erdmann[3]) die Beobachtung gemacht, daß sich unter besondern Bedingungen Fette mit Nickeloxyd als Katalysator bei gewöhnlichem Druck hydrieren lassen. Verwandelt man Nickelnitrat durch Erhitzen auf 255° C in Oxyd, mischt etwa 1/2 bis 1% zu einem Öl und leitet Wasserstoff hindurch, so gelangt das Nickeloxyd in dem Öl zu feiner Verteilung, und die ganze Flüssigkeit erhält ein tintenfarbiges Ansehen. Nach erfolgter Hydrogenisation scheidet sich das Nickeloxyd von selbst wieder aus der Lösung aus und läßt sich in der Wärme vollständig vom Öl trennen.

Die katalysatorische Reduktion des Öles zuerst zu einem technisch brauchbaren Verfahren ausgearbeitet zu haben, ist das Verdienst von W. Normann. Seine Versuche führten zu dem D.R.P. Nr. 141029 der Herforder Maschinenfabrik Leprince & Siveke. Nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten wurde 1908 die erste Anlage zur Ölhärtung in Betrieb gesetzt. Das Patent von Leprince & Siveke ging 1910 in den Besitz der englischen Seifenfabrik Crossfield & Sons über. Die Germania-Ölwerke in Emden und die Schichtwerke in Außig arbeiten nach dem Normannschen Verfahren mit bestem Erfolg.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Phys. (8), **4**, S. 319.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40** (1907), S. 1290; **41**, S. 1004; **43**, S. 3387.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **87**, S. 425 bis 455. — Ausführliche Abhandlungen brachte der „Seifenfabrikant" 1914, S. 177, 206 uud 234, und 1920, S. 33 u. 50.

Der Patentanspruch des D.R.P. Nr. 141029 lautet: „Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren und deren Glyzeride in gesättigte Verbindungen, gekennzeichnet durch die Behandlung der genannten Fettkörper mit Wasserstoff bei Gegenwart eines als Katalysatorsubstanz wirkenden fein verteilten Metalls."

Die Hydrogenisation findet gewöhnlich in mit Dampf geheizten Autoklaven statt, in denen das zu härtende Öl mit 1 bis 5% des Katalysators innig gemischt und dann durch intensive Rührung, Umpumpen und dergleichen mit dem zugeführten Wasserstoff in innigste Berührung gebracht wird.

Nach dem Patent Nr. 141029 sind noch eine große Anzahl Patente geschützt, die teils Abänderungen des Ursprungsverfahrens, teils Apparatkonstruktionen, teils die Herstellung besonderer Katalysatoren zum Gegenstand haben.

## d) Abfallfette.

Von den bisher besprochenen Fetten und Ölen sind Knochenfett, Wollfett, Sulfuröl und Maisöl Abfallfette; aber gewöhnlich versteht man unter dieser Bezeichnung Kadaverfett, Hautfett, Darmfett, Wurst- oder Schlächterfett, Leimfett, Gerberfett, Lederfett, Walkfett und Abwässerfett und die Rückstände von der Raffination der Öle, die häufig als „Soapstock" bezeichnet werden, sowie die Abfälle bei der Kunstspeisefettfabrikation.

Bei dem heutigen Mangel an guten Fetten spielen diese Abfallfette jetzt eine große Rolle in der deutschen Seifenfabrikation, obwohl sie sehr wechselnde Zusammensetzung zeigen, meist Oxyfettsäuren, Unverseifbares und Wasser enthalten und ihre Verseifung häufig mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Will man sich vor unliebsamen Überraschungen bei der Fabrikation bewahren, so ist dringend geboten, sie vorher einer chemischen Untersuchung zu unterziehen, sie besonders auf ihren Gehalt an Unverseifbarem und an flüchtigen Stoffen zu untersuchen. Am wertvollsten unter den genannten Produkten sind die Kadaverfette, Hautfette, Darmfette und Leimfette, da sie eine besondere Vorbereitung für die Seifenfabrikation kaum benötigen; dagegen sollte man Gerberfett, Lederfett und Abwässerfett nicht direkt auf Seife verarbeiten, sondern sollte sie zuvor azidifizieren und mit überhitztem Wasserdampf destillieren und erst die so erhaltenen Fettsäuren zu Seife versieden. Die drei zuletzt genannten Fettstoffe kommen für die Glyzeringewinnung überhaupt nicht in Frage, da sie solches nicht enthalten, ebensowenig wie das Walkfett, das nur aus Fettsäuren besteht. Bei den übrigen Abfallfetten ist der Glyzeringehalt sehr wechselnd und daher sehr zu empfehlen, diesen vor der Spaltung festzustellen.

**Kadaverfett.** Kadaverfett, Abdeckereifett, häufig auch als Kammfett bezeichnet, ist ein Mischfett, das gewöhnlich aus Schweinefett, Rinderfett und Pferdefett, in wechselnder Zusammen-

setzung, besteht. Es wird bei Verarbeitung von Tierkadavern und Schlachthausabfällen auf Futtermehl oder Düngemittel als Nebenprodukt gewonnen. Die Kadaver werden zu dem Zweck in geschlossenen Druckgefäßen mit gespanntem Dampf gekocht. Die entstandene Leimbrühe und das Fett werden abgezogen und das letztere durch Umschmelzen auf Wasser gereinigt. Da eine Sonderung des Kadavermaterials in dem Sinne, daß immer nur ganze Apparatfüllungen von ein und derselben Tierart verarbeitet werden, im allgemeinen nicht vorgenommen wird, man vielmehr gezwungen ist, im Interesse einer möglichst schleunigen Aufarbeitung des anfallenden Kadavermaterials die Apparate wahllos zu füllen, so wird das Fett naturgemäß als Mischfett, d. h. in Form eines Gemisches aller Fette der zur Verarbeitung gelangenden Tierkadaver gewonnen, und ist somit von ziemlich wechselnder Beschaffenheit. Da Pferdefett neben geringer Konsistenz eine ausgesprochen dunkle Farbe hat, während Schweine- und Rinderfett weiß aussehen, so ist das Gesamtprodukt, das Mischfett, selten ganz weiß, hat vielmehr stets einen mehr oder weniger ausgeprägten Stich ins Graue. Werden überwiegend Pferde verarbeitet, so nimmt die dunkle Farbe zu.

Für Bewertung des Kadaverfettes im Handel sind ausschließlich Farbe und Geruch maßgebend. Je heller das Fett ist und je weniger Geruch ihm anhaftet, um so wertvoller ist es. Gewöhnlich sind die Kadaverfette weiß bis hellbraun gefärbt, von schmalz- oder talgartiger Konsistenz und ergeben feste, geschmeidige Natronseifen; es kommen aber auch mehr oder weniger dunkelbraune Kadaverfette und von unangenehmem Geruch im Handel vor. Sie lassen sich noch durch Einrühren von Silikaterden bleichen, wobei auch der Geruch verbessert wird.

Das Kadaverfett erscheint im eigentlichen Fetthandel verhältnismäßig wenig; meist wird es von den Seifensiedern als „Kammfett" direkt aus den Abdeckereien bezogen. Es enthält häufig nicht unbedeutende Mengen freier Fettsäure. Auch ist es nicht immer schmutz- und wasserfrei, weshalb meist eine Läuterung zu empfehlen ist. Es ist gewöhnlich sehr stearinhaltig und fast zu allen Seifen sehr geeignet.

**Hautfett.** Das Hautfett wird in den Lederfabriken beim Abschaben der Blöße nach dem Kalken der Häute gewonnen. In seiner Zusammensetzung ist es dem Fett der Tiere ähnlich, von denen die Häute stammen; es enthält aber meist große Mengen Kalkseife.

**Darmfett.** Das Darmfett ist ein Abfallprodukt der Wurstfabriken. Die für die Wurstfabrikation erforderlichen Därme werden teils durch die eignen Schlachtungen gewonnen, teils auch in gesalzenem Zustande fässerweise bezogen. Die Darmenden, die nicht mehr die erforderliche Länge besitzen, gehen dann meist an die Seifenfabriken, in denen sie auf Wasser mit Dampf ausgekocht werden. Das Fett setzt sich dann in der Ruhe oben ab, während die Fleischteile zu Boden gehen. Es ist von normalem Geruch, schmalzartiger Konsistenz und ziemlich heller Farbe. Es hat keinen

übermäßig großen Gehalt an freien Fettsäuren und eignet sich sehr gut zur Mitverarbeitung bei Herstellung jeder Art von Kern- und Eschweger Seife.

**Schlächterfett.** Das Wurst- oder Schlächterfett ist ein Produkt von weniger heller Farbe als das Darmfett. Meist hat es einen ins Grünlichgraue übergehenden Farbenton und ist von sehr weicher schmalzartiger Konsitenz. Der Gehalt an freien Fettsäuren bewegt sich ebenfalls in normalen Grenzen. Es entsteht beim Kochen der Würste in den Wurstfabriken, wobei ausgekochtes Fett sich an der Oberfläche der Brühe in den Kochkesseln abscheidet. Es enthält viel Wasser und Bodensatz, wenn es nach dem Abschöpfen aus dem Wurstkessel nicht noch einer Klärung und Reinigung in einem zweiten Kessel unterzogen wird, was meistens nicht geschieht. Das Schlächterfett eignet sich ebenfalls zur Mitverarbeitung bei Herstellung von Riegelseifen in gewissen Prozentsätzen. Für sich allein verarbeitet ergibt es nicht genügend feste Seifen.

**Leimfett.** Das Leimfett, besser als Leimsiederfett bezeichnet, bildet ein Nebenprodukt bei der Verarbeitung von Leimleder, d. h. von ungegerbten Hautabfällen, den sogenannten Lederhäuten, die entweder im grünen, nicht gewalkten Zustand oder nach einer längeren Behandlung mit Kalk auf Leim verarbeitet werden. Im ersteren Falle wird das auf der heißen Leimbrühe schwimmende Fett durch Abschöpfen als sogenanntes „Abschöpffett" oder kurz Schöpffett, gewonnen. Im zweiten Falle werden nach Hugo Dubovitz[1]) die rohen Hautabfälle in dünner Kalkmilch geweicht, wodurch die Haut gewissermaßen aufgeschlossen, d. h. ein großer Teil der stickstoffhaltigen Bestandteile wasserlöslich gemacht wird und so den eigentlichen Leim bildet. In dem basischen Bad werden die an den Haut- und Fleischgewebeteilen haftenden Fette zum größten Teil verseift, wobei das Glyzerin fast ganz verloren geht. Im weiteren Gang des Verfahrens werden das nicht gebundene Fett und die Kalkseife von der Hauptmasse der Leimlösung durch Versieden getrennt. Die Kalkseife wird zur vollkommenen Abscheidung des Leims noch gepreßt und die gepreßten Kuchen darauf zerkleinert. Die so gewonnene Masse enthält bedeutende Mengen Fett, von dem ein Teil frei, ein anderer an Kalk gebunden ist, so daß sich nur ein Teil des Fettes durch Extraktion gewinnen läßt. Man fügt deshalb zur Zersetzung der Kalkseife Salzsäure zu, und das abgeschiedene Fett schwimmt dann auf der entstandenen Chlorkalziumlösung. Wird Schwefelsäure angewendet, so ist es vorteilhaft, das zu zersetzende Material mit der Säure derart zu durchtränken, daß der entstehende Gips die Fettsäuren aufsaugt. Die ganze Masse ist ziemlich porös und kann gut extrahiert werden. Das so gewonnene Fett ist das sogenannte „Aufschlußfett".

Während das „Abschöpffett" dem Naturknochenfett sehr ähnelt, ist das „Aufschlußfett" dem raffinierten Benzinknochenfett in Zu-

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1914, S. 341.

sammensetzung, Farbe und Härte sehr ähnlich und läßt sich auch wie dieses bleichen. Es hat einen großen Gehalt an Oxyfettsäuren und riecht meist etwas sauer, ein Geruch, der von Milch- und Buttersäure herrührt, die durch Zersetzungen entstanden sind. Waren die Leder- und Fleischabfälle frisch, so ist die Farbe heller und der Gehalt an Unverseifbarem wesentlich geringer, auch fehlen die Oxyfettsäuren.

Das Leimfett enthält meist größere Mengen von Leim, weshalb es sich leicht mit Wasser emulgiert. Soll es vor der Verwendung zur Seifenfabrikation gespalten werden, so empfiehlt es sich, das Fett zuvor mit Schwefelsäure durchzukochen. Die aus Leimfett erhaltenen Fettsäuren kristallisieren schlecht.

Das Leimfett fand vor dem Kriege Verwendung bei Herstellung von Kernseifen, Harzkernseifen und Walkkernseifen. Die durch Destillation mit überhitztem Dampf gewonnene Fettsäure bildet ein sehr schönes, helles Produkt, das sich für fast alle Hartseifen, sowie Walk- und Salmiakschmierseifen gut eignet.

**Gerberfett oder Abstoßfett.** Die Gerberfette[1]) oder Abstoßfette werden in den Gerbereien auf folgende Weise gewonnen: Die enthärteten und sorgsam gereinigten Häute werden nach beendigtem Gerbeprozeß noch gewaschen und mit Bürste, Glätteisen usw. behandelt, dann getrocknet und gut eingeschmiert. Das Leder wird auf der Fleischseite entweder mit einer Mischung aus Talg, Tran und Dégras oder mit auf 100° C erhitztem Talg bestrichen und hierauf in einem leicht erwärmten Raum zum Trocknen aufgehängt, wobei die Fette großenteils in das Leder einziehen. Das nicht in das Leder eingezogene Fett wird mittels Schaber entfernt und gibt das sog. „Abstoßfett". Es findet, wenn es hell von Farbe und sonst guter Beschaffenheit ist, beim Sieden von Kernseifen und Harzkernseifen Mitverwendung. Meist aber ist das Fett von dunkler Farbe und sehr unrein. Bisweilen kann es noch durch Umschmelzen auf Wasser gereinigt werden; gewöhnlich ist dies aber zwecklos, da auch die mehr oder weniger vorgereinigten Produkte wegen ihres hohen Gehaltes an Unverseifbarem nicht zum Seifensieden geeignet sind. — Sehr häufig wird das Gerberfett dem Lederfett zugesetzt.

**Lederfett.** Die Lederfette, die durch Extraktion von gegerbtem Leder und Lederabfällen der Gerbereien, Schuhfabriken usw. mit Benzin gewonnen werden, sind gelb, braun, auch schwärzlich, haben einen unangenehmen Ledergeruch und enthalten viel freie Fettsäuren (50 bis 60 % und darüber), aber auch Wasser und viel Unverseifbares, namentlich Kohlenwasserstoffe. Das Fett stammt aus dem zum Schmieren der gegerbten Felle verwendeten Fett. Da zum Einfetten des Leders neben pflanzlichen und tierischen Fetten auch Mineralöle dienen, so erklärt sich leicht der Gehalt an Kohlenwasserstoffen. Die Lederfette pflegen sich mit sehr dunkler Farbe zu verseifen und sind sowohl aus diesem Grunde wie auch wegen ihres hohen Gehaltes

---

[1]) Mit „Gerberfett" wird häufig auch das Dégras bezeichnet.

an Unverseifbarem für die Seifenfabrikation wenig geeignet. Es empfiehlt sich deshalb, die Lederfette zu azidifizieren und zu destillieren. Die so gewonnenen Fettsäuren sind hellgelb und im Handel häufig unter dem Namen Talgfettsäuren vorkommend. Sie pflegen große Mengen Unverseifbares zu enthalten.

Die Lederfette neigen sehr zur Emulsionsbildung und vermögen größere Wassermengen zu binden. Längeres Stehenlassen in der Wärme bewirkt keine Abscheidung des Wassers; eine solche kann nur durch verdünnte Schwefelsäure, Kochsalz oder durch Zentrifugieren erreicht werden.

Um das Lederfett von den Leim- und Schleimstoffen, welche die Emulgierung bewirken, zu befreien, kann man verfahren, wie beim Olivenöl bzw. Sulfuröl beschrieben.

„Um den spezifischen Geruch der Lederfettdestillate zu verdecken, parfümiert man sie mitunter und legt ihnen dann besondere Handelsnamen bei, sogar auch solche, die auf Irreführung der Käufer berechnet sind[1]).

Trotz seines üblen Geruchs und seiner dunklen Farbe hat das Lederfett verschiedentlich in der Seifenfabrikation Verwendung gefunden.

Bei der Destillation des Lederfettes mit überhitztem Dampf bleibt ein Destillationsrückstand, Destillationspech (Goudron), von dem kleinere Mengen beim Sieden dunkler Harzseifen, sog. Kamerunseifen, als Zusatz Verwendung gefunden haben.

Die durch Destillation gewonnene helle Fettsäure eignet sich, abgesehen von ihrem Gehalt an Unverseifbarem, der meist zwischen 5 und 18 % schwankt, als Zusatzfett bei Herstellung verschiedener Hart- und Schmierseifen.

Bei der sehr verschiedenen Beschaffenheit, mit der das Lederfett im Handel erscheint, ist dringend zu empfehlen, vor Ankauf größerer Partien den Fettsäuregehalt und den Gehalt an Unverseifbarem durch Analyse festzustellen.

**Walkfett.** Die Walkfette, die man aus den seifenhaltigen Waschwässern der Spinnereien und Tuchfabriken durch Schwefelsäure zur Abscheidung bringt, bilden eine dickflüssige, ölige Masse von brauner oder schwarzer Farbe und unangenehmem Geruch. Sie finden in der Seifenfabrikation vielfach bei Herstellung von Textilseifen Verwendung, weniger zu Hausseifen, abgesehen von Harzseifen, da man an der dunklen Farbe, die das Walkfett den Seifen erteilt, Anstoß nimmt.

Die Walkfette sind sehr häufig schmutz- und wasserhaltig und haben sich nach Stadlinger[2]) in den letzten Jahren vor dem Kriege erheblich verschlechtert, nachdem zahlreiche Textilbetriebe aus Sparsamkeitsrücksichten dazu übergegangen waren, Textilöle und Schmälzen mit hohem Gehalt an Kohlenwasserstoffen zu verwenden, die naturgemäß in die abfallenden Seifenwässer mit übergehen. Der genannte

---

[1]) Hefter, Technologie der Fette und Öle, Bd. 2, S. 832, Berlin 1908.
[2]) Seifenfabrikant 1914, S. 1248.

Chemiker hat Walkfette mit einem Gehalt an Unverseifbarem bis zu 22% gefunden.

Der Wert des Walkfettes variiert sehr, je nach der Qualität der Seifen, die in den Tuchfabriken, aus denen es stammt, zur Verwendung kamen.

**Fette aus Raffinationsrückständen.** Unter dem Namen „Seifenfett", „Butterfett", „Talgfett", „tierisches Fett" usw. sind vielfach Abfallfette angeboten worden, die teils bei der Kunstbutterfabrikation als Raffinationsrückstände gewonnen wurden, teils bei anderen Industrien abfielen. Solche Fette pflegen große Mengen Seife und dementsprechend große Mengen Wasser zu enthalten. In ihren sonstigen Eigenschaften sind sie naturgemäß sehr verschieden, entsprechend den Fetten oder Ölen, von denen sie abstammen.

Als „Pflanzenfettsäure" kommen Abfälle der Speisefettfabrikation von gelblichem Ansehen und schmalzartiger Konsistenz, die hauptsächlich von Kottonöl und Kokosöl herrühren, in den Handel. Sie finden Mitverwendung zu Sparkern- und Oranienburger Seife und zu Harzkernseifen aller Art.

Vor dem Kriege waren die bei der Kunstspeisefettfabrikation abfallenden Kokos- und Palmkernöle von den Seifensiedern sehr begehrte Fette. Kokosöl und Palmkernöl waren stets von der deutschen Seifenindustrie hochgeschätzte Rohstoffe, und standen in früherer Zeit in größeren Mengen zu annehmbaren Preisen zur Verfügung; aber bereits in dem letzten Jahrzehnt vor dem Kriege wanderte der größte Teil dieser Fette in die Kunstbutterfabriken, und den Seifensiedern blieben fast nur die Abfallkokosöle und die Abfallkernöle. Dabei kamen häufig Öle vor, denen andere Fette und Fettsäuren beigemischt waren. Oft enthielten sie beträchtliche Mengen von Erdnuß-, Sesam- und Kottonölabfällen, wodurch nicht nur die Ausbeute erheblich vermindert, sondern auch Fehlsude herbeigeführt werden können. Auch angeseifte Öle kamen vor. So fand G. Knigge[1]) in einer Probe 52,90% freie Fettsäure, 12,22% Neutralfett, 0,18% Unverseifbares, 20,12% Seife und 14,58% Wasser, in anderen 65,21% freie Fettsäure, 15,82% Neutralfett, 0,18% Unverseifbares, 14,35% Seife und 4,44% Wasser, während der Wassergehalt nicht angeseifter Proben nur 0,16 bis 1,66% betrug.

Die unter dem Namen „Kokosölfettsäure" und „Palmkernölfettsäure" gehandelten abfallenden Fettstoffe kann man nach H. Gehring[2]) in folgende drei Gruppen unterordnen: 1. Abfallöle, die, ohne vorherige Reinigung mit Säuren, direkt in den Handel gebracht werden und die neben Fettsäure und Neutralfett noch Seife, Schmutz und Wasser enthalten, und zwar in solche, bei denen die Seife a) in Form von Kalkseife, b) in Form von Natronseife vorhanden ist, 2. Abfallöle, die vor dem Verkauf mit Säure behandelt wurden, die also seifenfrei sind, die aber trotzdem noch erhebliche Mengen Schmutz und Wasser enthalten können, 3. Abfallöle, welche nachträglich mit

---

[1]) Seifenfabrikant 1914, S. 1250. [2]) Seifens.-Ztg. 1913, S. 470.

anderen Abfallölen, besonders solchen, die aus der Raffination von Sesamöl, Erdnußöl und Kottonöl stammen, verschnitten sind. In manchen Speiseölfabriken ist es auch üblich, die Raffinationsrückstände, ob sie von der Neutralisierung von Kokosöl, Palmkernöl oder Sesamöl usw. herrühren, zu vereinigen und gemeinsam mit Säuren zu behandeln, wodurch dann Mischöle entstehen, die erhebliche Mengen für die Seifenfabrikation minderwertiger Öle enthalten können, trotzdem aber als Abfallkokosöl oder Abfallkernöl in den Handel gelangen. — Gehring hat eine Anzahl solcher Abfallkokos- und Palmkernöle untersucht und das Resultat seiner Untersuchung in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Bezeichnung | Säurezahl | Verseifungszahl | Gehalt an freien Fettsäuren % | Berechn. Glyzeringehalt % | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| Palmkernölfettsäure | 136,4 | 248,6 | 54,8 | 6,14 | Enthielt geringe Mengen Schmutz und Wasser. |
| " | 177,8 | 246,7 | 72,0 | 3,78 | desgl. |
| " | 202,5 | 225,2 | 90,0 | 1,25 | War ein Gemisch von Palmkernölfettsäure und Sesamölfettsäure. |
| Kokosölfettsäure | 72,9 | 226,1 | 32,2 | 8,40 | Enthielt viel Natronseife. Wasser und Schmutz. |
| Palmkernölfettsäure | 141,7 | 205,0 | 69,1 | 3,46 | Enthielt Kalkseife und Wasser. |
| " | 159,3 | 247,2 | 64,4 | 4,82 | Enthielt geringe Mengen Schmutz und Wasser. |
| Kokosölfettsäure | 95,2 | 171,3 | 55,5 | 4,16 | Enthielt viel Natronseife u. Wasser. |
| " | 74,3 | 227,4 | 32,6 | 8,38 | Enthielt Kalkseife und Wasser. |
| " | 166,1 | 230,0 | 72,2 | 3,50 | Enthielt Sesamöl und etwas Wasser. |
| " | 138,7 | 258,5 | 53,7 | 6,56 | Enthielt geringe Mengen Schmutz. |

G. Bouchard[1]) hat eine größere Anzahl abfallender Kokos- und Palmkernöle untersucht. Bei Kokosöl schwankten die Säurezahlen von 106,9 bis 182,5, die Verseifungszahlen von 254,3 bis 262,3, der Glyzeringehalt von 4,35 bis 8,14%, die Jodzahlen von 10,3 bis 12,7, das Unverseifbare von 0,37 bis 0,74%. Beim Kernöl lagen die Säurezahlen zwischen 119,6 und 188,5, die Verseifungszahlen zwischen 246,5 und 252,3, der Glyzeringehalt zwischen 3,42 und 7,24%, die Jodzahlen zwischen 15,7 und 18,8. Der Gehalt an Unverseifbarem betrug rund 0,5%. Die sehr bedeutenden Schwankungen der angeführten Zahlen zeigen, daß nur auf analytischem Wege eine richtige Beurteilung dieser Abfallprodukte möglich ist.

Das Abfallkokosöl kam meist in heller bis dunkelgelber Farbe in den Handel. Das dunkelgelbe fand besonders zu gelben Harzkernseifen auf Leimniederschlag Verwendung. Hellfarbige Abfallkokosöle, evtl. chemisch gebleicht, wurden zu Kernseife, und Eschweger Seife mit verarbeitet. Um ein helles Abfallkokosöl zu er-

[1]) Les Matières grasses 1914, Nr. 70; Seifenfabrikant 1914, S. 558.

halten, dürfte es am zweckmäßigsten sein, die in ihm enthaltenen freien Fettsäuren durch 32grädige Sodalösung oder Natronlauge zu verseifen, und zwar in der Weise, daß man in großen Holzfässern dem geschmolzenen, etwas warmen Öl die kalte Sodalösung oder Lauge, unter Mitverwendung von etwas Salz, zusetzt. Sobald kein Aufbrausen mehr erfolgt, kann man annehmen, daß alle freien Fettsäuren verseift sind, und läßt das Öl dann zum Absetzen stehen. Das abgesetzte helle Öl wird vom dunklen Satz vorsichtig abgehoben. Letzterer findet zu dunklen Seifen Verwendung.

**Soapstocks.** Die Rückstände vom Raffinieren der pflanzlichen Öle, die häufig als „Soapstocks" bezeichnet werden, sind wesentlich verschieden, je nachdem Lauge oder Säure angewendet worden war. Im ersteren Falle erhält man einen Rückstand, der aus Seife und Öl und den im Öl enthalten gewesenen Schmutz-, Schleim- und Farbstoffen besteht; er kann ohne weiteres in der Seifenfabrikation verwendet werden. Im zweiten Falle erhält man einen ölhaltigen Säureteer. Er wird mit warmem Wasser behandelt, wodurch sich das Fett ausscheidet und sich an der Oberfläche sammelt. Das so gewonnene Fett hält hartnäckig Wasser zurück, und es ist deshalb sehr schwierig, die von der Raffinierung herrührende Mineralsäure auszuwaschen. Für die Glyzerinfabrikation kommen die Soapstocks nicht in Betracht, ganz gleich, ob sie durch Behandlung mit Lauge oder mit Säure gewonnen sind.

**Abwässerfett.** Bei dem jetzt herrschenden großen Mangel an Fetten hat die Fettgewinnung aus Abwässern erhöhte Bedeutung gewonnen und man ist in der Kriegszeit eifrig bemüht gewesen, sowohl an der Zentralstelle der städtischen Abwässer, als in den städtischen Kläranlagen, wie auch an der Entstehungsstelle, d. h. in den Betrieben mit fetthaltigen Abwässern, also Schlächtereien, Gastwirtschaften usw., das Fett zurückzugewinnen. Die so erhaltenen schmierigen, dunklen Massen sind für die Glyzerinfabrikation wertlos, da sie wenig oder gar kein Glyzerin enthalten, aber auch für die Seifenfabrikation von sehr geringem Wert, da sie meist nicht unerhebliche Mengen Mineralöle besitzen, die sich auch durch Destillation nicht beseitigen lassen.

Der geringe Ertrag Rohglyzerin lohnt die Spaltung der Abfallfette nicht, die auch, durch die Neigung dieser Art Fette zu Emulsionen erschwert, umständlicher vor sich geht als bei gutem Neutralfett. Das erhaltene Rohglyzerin müßte auch, um weiter verarbeitet werden zu können, noch einer eingehenderen Reinigung unterzogen werden. Der organische Rückstand wie auch der Anteil an Trimethylenglykol ist bei solchen Rohglyzerinen viel zu groß.

Beim Einkauf solcher Abfallfette, ausgenommen derjenigen, die sich bei der Speisefettgewinnung ergeben, tut man gut, das Glyzerin gar nicht zu berücksichtigen und nur den Gesamtfettsäuregehalt zu bewerten, denn selbst die Seifenunterlauge, in die diese geringen Mengen Glyzerin übergehen, läßt der Seifensieder weglaufen, da es ihm nicht lohnt, diese aufzuarbeiten.

Die Art der Verwertung solcher Abfallfette richtet sich nach ihrer Farbe und ihrem Neutralfettgehalt, hellere Fette nimmt man direkt zur Herstellung von Kernseifen, dunkle Fette mit Neutralfettgehalt werden azidifiziert und dann destilliert und solche Abfallfette mit hoher Azidität pflegt man nach einer Vorreinigung direkt zu destillieren.

## 4. Die Gewinnung von Glyzerin bei der Fettspaltung.

Die Stearinfabrikation in ihrer geschichtlichen Entwicklung. Die Stearinfabrikation war länger als ein Vierteljahrhundert die einzige Lieferantin von Rohglyzerin, und so dürfte es nicht unangebracht sein, einen Blick auf ihre Entwicklung zu werfen.

Sie entwickelte sich in unmittelbarem Anschluß an die Untersuchungen Chevreuls über die Fette, die er im zweiten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts durchführte und 1823 veröffentlichte. Zwei Jahre darauf verband er sich mit seinem Kollegen Gay-Lussac zur industriellen Ausbeutung seiner Entdeckungen. Sie nahmen im Jahre 1825 ein Patent für die Abscheidung der fetten Säuren und ihre Anwendung zur Kerzenfabrikation. Die Spezifikation des Patentes ist im hohen Grade interessant, indem es bereits fast alle die wissenschaftlichen Prinzipien enthält, die bis zum heutigen Tage zur Fabrikation der fetten Säuren in Anwendung gebracht sind, sogar die Verseifung mittels Säuren, die erst ungefähr 20 Jahre später zur praktischen Ausführung gekommen ist. Nichtsdestoweniger hat das Patent den Besitzern niemals Früchte getragen. Die Geschichte dieses Gewerbszweiges liefert ein höchst interessantes und lehrreiches Zeugnis, daß der Weg von der wissenschaftlichen Wahrheit bis zur nützlichen Anwendung für die Zwecke des Lebens sehr weit sein kann, und zeigt, daß dieser Weg mit Vorsicht zu betreten und zu verfolgen ist. Die vorzugsweise empfohlenen Prozesse waren dem Verfahren des Chemikers in seinem Laboratorium noch viel zu ähnlich und für die technische Ausübung noch viel zu kompliziert. Zur Verseifung dienten die Alkalien und zur Zersetzung der Seife die Salzsäure, deren Alkalisalze, wie die Erfahrung zeigte, sich selbst durch anhaltendes Waschen mit Wasser niemals vollständig von der ausgeschiedenen Säure trennen ließen, ja die Patentinhaber sprachen sogar noch von kaltem und heißem Alkohol zur völligen Reinigung der Fettsäuren.

Indem de Milly und Motard im Jahre 1831 Kalk statt der Alkalien zur Zersetzung der Fette in Anwendung brachten und die entstandene Kalkseife durch Schwefelsäure zersetzten, stellten sie die Fabrikation auf eine ökonomische Grundlage und veranlaßten dadurch eine große und rasche Ausdehnung dieses Gewerbszweiges. Anfänglich wurden 14 bis 15% Kalk zur Verseifung des Talgs benutzt. Später hat Léon Droux die Kalkmengen auf 10 bis 11% herabgedrückt, indem er die Verseifung in einem geschlossenen Apparat unter einem Druck von 3 bis 4 Atm. bewirkte. Indem de Milly die Spaltung

der Fette bei noch höherem Druck ausführte, konnte er die erforderliche Kalkmenge noch wesentlich reduzieren und schuf so die „Autoklavenverseifung“, die noch jetzt in der Stearinindustrie ausgiebig Verwendung findet. Nimmt man auf 100 Teile Talg 2,5 Tele Kalk, so ist eine Temperatur von 170 bis 180° C (8 Atm.) zur Spialtung des Fettes erforderlich. Anfänglich benützte de Milly einen Apparat aus Schmiedeeisen, wie ihn auch Droux und andere, welche die Fette unter Druck verseiften, verwendet hatten; der schmiedeeiserne Apparat wurde aber sehr bald durch einen kupfernen Autoklaven ersetzt.

Abb. 2 zeigt den von de Milly gebrauchten Autoklaven mit Zubehör. *A* ist ein geschlossenes zylindrisches Gefäß aus Kupfer

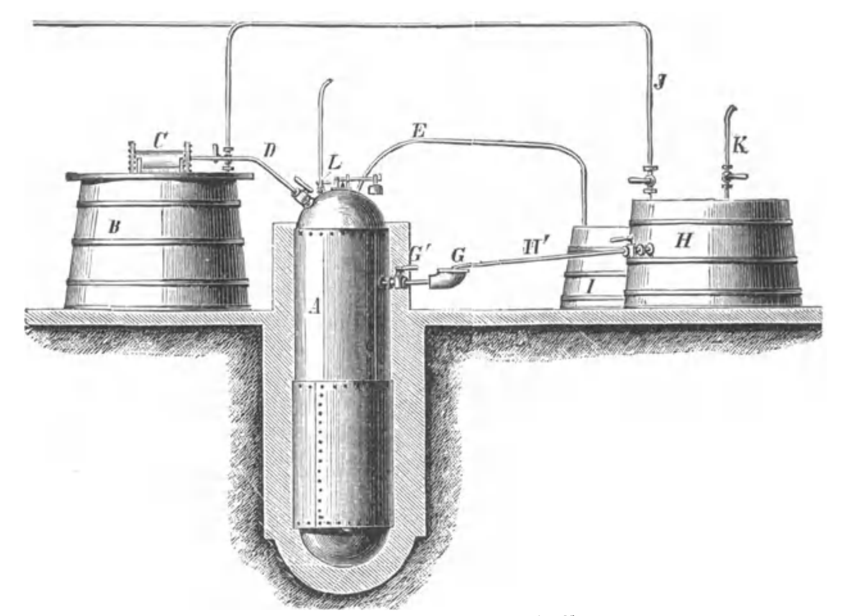



Abb. 2. Autoklav von de Milly.

mit einer Wandstärke von 15 mm, es hat einen Durchmesser von 1,2 m und eine Höhe von 5 m und ist mit einem Sicherheitsventil, einem Manometer und einem Mannloch versehen. Durch das Rohr *L* steht es mit einem Dampfkessel in Verbindung, welcher Dampf von 8 Atm. Überdruck liefert.

Durch den Hahn *L*, von dem ein Rohr bis auf den Boden des Autoklaven geht, tritt der Dampf in letztern ein. Die Rohre *D* und *E* dienen zur Entleerung des Apparats nach beendigter Verseifung; sie gehen ebenfalls bis auf den Boden des Autoklaven. Der Betrieb ist folgender: Das zu einer Beschickung erforderliche Fett (2000 kg) wird in dem hölzernen Bottich *H* mit Dampf geschmolzen und dann durch den Trichter *G* in den Apparat gebracht. Hierauf werden

1000 l Kalkmilch, die 60 kg Kalk enthalten, nachgegeben. Nachdem der Apparat so beschickt ist, wird der Hahn am Trichter *G* geschlossen und der Dampfhahn *L* geöffnet. Der Dampf tritt am Boden ein, durchdringt Fett und Kalkmilch und arbeitet beides durcheinander. In dieser Weise läßt man den Dampf, der die ganze Zeit einen Überdruck von 8 Atm. haben muß, 6 bis 8 Stunden in den Apparat eintreten. Nach dieser Zeit sperrt man den Dampf ab und überläßt den Apparat zwei Stunden der Ruhe, damit das glyzerinhaltige Wasser sich absetzen kann. Nach dieser Zeit öffnet man den Hahn *D* — der Druck ist noch immer hinreichend stark, um die im Autoklaven befindliche Masse heraustreiben zu können —, und so wird zunächst die unten befindliche Glyzerinlauge herausgepreßt und gelangt durch eine Filtriervorrichtung *C* in den Bottich *B*. Sobald das Glyzerin heraus ist und die Fettmasse herauszutreten beginnt, schließt man den Hahn *D*, öffnet den Hahn *E* und läßt das Gemisch aus Fettsäuren und Kalkseife in den Bottich *H'* treten. Sobald sich alles in letzterem befindet, gibt man 120 kg Schwefelsäure von 66° Bé, die man zuvor auf 14 bis 15° Bé verdünnte, unter Umrühren zu und läßt gleichzeitig Dampf einströmen. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Zersetzung der Kalkseife beendigt. Man sperrt jetzt den Dampf ab und läßt die Fettsäuren sich absetzen. Schließlich werden letztere zur nochmaligen Waschung in einen zweiten Bottich *H* geschöpft.

Die Kenntnis der interessanten und wichtigen Tatsache, daß Wasser allein bei höherer Temperatur imstande ist, die Fette zu zersetzen, verdankt man den Arbeiten von Tilghman[1]) und Berthelot[2]), die im Jahre 1854 fast zu gleicher Zeit die hochwichtige Entdeckung machten. Von den beiden genannten hat sich nur Tilghman mit der industriellen Seite der Frage beschäftigt. Nach seinem Verfahren, das freilich im großen nirgends entsprochen hat, treibt man das mit Wasser geschmolzene und emulgierte Fett mittels einer Pumpe durch ein langes, schlangenförmig gewundenes Rohr, welches in einer Feuerung liegt und, je nach der Beschaffenheit des Fettes, auf 260 bis 330° C erhitzt wird; die Zersetzung sollte auf diese Weise nicht länger als 10 Minuten in Anspruch nehmen.

Nach dem Patent von Dr. Egon Böhm[3]) in Hamburg spaltet Böhm mit Wasser allein das Fett in der kurzen Zeit von 1 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von etwas über 200° C. Er arbeitet dabei mit überhitztem Dampf und sehr hohem Druck und sorgt für eine sehr intensive Mischung von Fett und Wasser.

Gemäß der Erfindung wird das Fett oder Öl mit den zur Zerlegung nötigen Mengen Wasser innerhalb eines Autoklaven (Abb. 3) durch ein Rührwerk emulgiert und gleichzeitig der indirekten Erhitzung bei über 200° und entsprechend hohem Druck bis zur Erreichung des gewünschten Spaltgrades unterworfen. Eine sehr wesentliche

---

[1]) Dingl. pol. Journ. **138**, 122; Wagners Jahrbuch 1855, **1**, 406.
[2]) Droux, Les produits chim., Paris 1878, S. 81.
[3]) Österr. P. Nr. 81046.

Bedingung für das Gelingen der Spaltung ist die möglichst innige Durchmischung der Emulsion, um die wechselseitige Berührung von Fett und Wasser auf möglichst großer Oberfläche herbeizuführen. Dazu ist erforderlich, das Gemenge fortwährend in lebhafter Bewegung zu erhalten. Zu diesem Zweck kommen zwei Schneckenrührer in Verwendung, ein rechtsgängiger und ein linksgängiger, von denen einer den anderen konzentrisch umschließt. Dann sind die von den Schraubenflächen begrenzten Schenkelplatten durchlocht, so daß die Flüssigkeitsmenge aus Wasser und Fett in zahlreiche Fäden geteilt wird, welche, senkrecht auf die Schraubenfläche stehend, sich nach allen Richtungen kreuzend und mischend bewegen. Durch diese Vereinigung der indirekten Erhitzung mit sehr hohem Druck und der gleichzeitigen Einwirkung der intensiven Mischung während der Dauer der Spaltung gelangt man zu einer gleichmäßigen und innigen Emulsion von Öl und Wasser und zu einer nahezu vollkommenen Zerlegung in reine Produkte in etwa 1 bis 3 Stunden innerhalb eines Arbeitsganges, ohne daß es irgendeines Zusatzes eines chemischen oder katalytischen Mittels bedarf. Die Emulsion schichtet sich infolgedessen nach der Spaltung in kürzester Zeit vollkommen in Fettsäure und Glyzerinwasser.

Nachstehend sei aus der im Laboratorium durchgeführten Versuchsreihe eine kleine Zahl von Ergebnissen angeführt:

| Fett | Temperatur | Druck in Atm. | Zeit in Stunden | Spaltung in % |
|---|---|---|---|---|
| Geruchloser Waltran | 240° | 35 | 2 | 94 |
| Knochenfett und Talg | 223° | 25 | $1^1/_2$ | 96,5 |
| Japanischer Fischtran | 240° | 35 | $1^1/_2$ | 94,5 |
| Leinöl | 240° | 35 | 3 | 95,5 |
| Talgöl | 240° | 35 | 2 | 97,5 |
| Kottonöl | 240° | 35 | $2^1/_2$ | 97,5 |
| Palmkernöl | 240° | 35 | 2 | 96,5 |

Ein Spaltungsgrad von 97% in zwei Stunden, ohne daß die erhaltenen Fettsäuren nachdunkeln, wäre ein Erfolg, den keines der bisherigen Verfahren auch nur annähernd erreicht.

Bei diesem Verfahren bedient man sich zweckmäßig eines horizontal liegenden Autoklaven, wie ihn die Zeichnung in einem Ausführungsbeispiel schematisch darstellt.

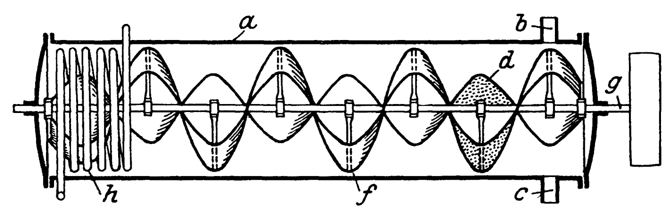



Abb. 3. Autoklav mit Rührwerk nach E. Böhm.

Das Druckfaß *a*, welches ebenso wie alle inneren Teile aus von Fettsäure nicht angreifbaren Metallen oder Metallegierungen besteht und mit einer Eisenpanzerung umgeben ist, wird von einer mehrfachen, in der Zeichnung z. B. von einer Doppelschnecke *f*, *d* durchzogen, welche den Apparatquerschnitt völlig ausfüllt, so daß alle Teile der Füllung gleichzeitig in Bewegung gesetzt werden. Die Rührschnecken *f*, *d*, die beide mit einer in geeigneter Weise angetriebenen Welle verbunden sind, sind verschieden angeordnet und gestaltet, und zwar ist die Schnecke *d* unmittelbar mit der Welle verbunden, während die entgegengesetzt sich drehende Schnecke *f* mit ihrer Innenkante nicht bis an die Schneckenwelle und mit der Außenkante nahezu bis zur Behälterwandung reicht. Beide Schnecken liegen also konzentrisch und weisen Lochungen in den Schraubenflächen auf. An dem einen Ende des Druckfasses ist eine Heizschlange *h* angeordnet, welche mit einem Heißwasserofen verbunden ist und in welche an einem Ende überhitztes Wasser ein- und am anderen Ende austritt. Das Druckfaß *a* hat Zulauf *b* und Ablauf *c* für die Öl- und Wasserfüllung. Zu- und Ablauf sind verschließbar.

In Ausübung des Verfahrens werden 5000 kg Öl und 5000 kg Wasser nacheinander in das Druckfaß geleitet, so daß es vollgefüllt ist. Durch Anfeuern eines Heißwasserofens wird überhitztes Wasser durch die Heizschlange geleitet und das Rührwerk angestellt, so daß die im Druckgefäß erzeugte Mischung auf etwa 220° C erhitzt und unter einen Druck von etwa 25 Atm. gebracht wird. Durch Probenahmen überzeugt man sich von dem Fortgang der Spaltung. Nach etwa 1 bis 3 Stunden, je nach Art und Beschaffenheit des Öles, ist die Zerlegung beendet, die eine Ausbeute von 93% und mehr des Öles an Fettsäure ergibt. Das Rührwerk und die Heizung werden nun abgestellt, worauf nach einer gewissen Zeit der Kühlung des Druckfasses die gebildete Fettsäure entfernt und neues Öl zur weiteren Spaltung zu dem im Druckfaß verbleibenden Glyzerinwasser eingeführt wird. Ist das Glyzerinwasser genügend mit Glyzerin gereichert, so wird es abgezogen und in bekannter Weise durch Verdampfen auf Glyzerin verarbeitet, ohne daß es einer vorherigen chemischen Reinigung bedarf. In der Regel kann man das Wasser durch drei bis vier Operationen hindurch ohne Erneuerung im Druckfaß lassen und auf diese Weise mit Glyzerin bereichern.

Ohne die Arbeitsführung gesehen zu haben, läßt sich ein bestimmtes Urteil nicht geben. Sicher ist, daß derartige Druckverhältnisse ungern im Autoklavenbetriebe aufgenommen werden, da zu dem Drucke von 35 Atm. die erhöhte chemische Wirkung der Fettsäure tritt und Undichtheiten noch häufiger als bisher auftreten werden. Bekanntlich werden die Undichtheiten des heutigen Autoklaven schon oft recht unlieb empfunden. Böhm hat sich wohl in Erkenntnis dieser Nachteile ein Hochdruckgefäß im Jahre 1921 schützen lassen, das bis zu 50 Atm. gut verwendbar sei, so daß Böhm glaubt, damit der technischen Brauchbarkeit der reinen Wasserverseifung nahe gekommen zu sein, bzw. diese erreicht zu haben. Wenn

sich das Verfahren im Fabrikbetrieb bewährt, wäre dies von immenser Bedeutung, einmal wegen der so kurzen Dauer der Spaltung, sodann aber deshalb, weil das Glyzerin in stärkerer Form ohne jede Verunreinigung gewonnen werden kann.

Auf anderem Wege suchten G. Fergusson Wilson und G. Payne, die von der sauren Verseifung und Destillation ausgingen, die Wasserverseifung zu ermöglichen. Sie ließen sich im Jahre 1855 ein Verfahren[1]) patentieren, bei dem Fette durch überhitzten Dampf zersetzt werden und die Fettsäuren und das Glyzerin überdestillieren. Da diese Methode den Druck vermeidet, schien sie berufen, alle andern Methoden der Fettsäurefabrikation zu verdrängen. Ein Vortrag, den der eine der Patentinhaber, G. F. Wilson, Direktor der Prices' Patent Candle Company, in der Society of arts in London hielt, bestätigte diese Ansicht; doch hat sich nach vielen Versuchen herausgestellt, daß diese Methode für die praktische Verwendung nicht geeignet ist, weil es zu schwierig ist, die Temperatur des zu zersetzenden Fettes genau auf 310 bis 315° C zu halten. Steigt die Temperatur über 315° C, so wird zuviel Glyzerin in Akrolein verwandelt, welches die Arbeiter sehr belästigt; fällt sie unter 310° C, so geht der Spaltungsprozeß zu langsam vor sich. Nach O. Korschelt[2]) kann die Temperatur in viel weiteren Grenzen gehalten werden, ohne daß eine über das gewöhnliche Maß hinausgehende Akroleinbildung oder eine Verzögerung der Fettspaltung eintritt, wenn das Fett in fein verteiltem Zustande dem überhitzten Wasserdampf ausgesetzt wird. Wie Korschelt Deite gegenüber seinerzeit mitteilte, hat er sein Verfahren in Japan mit Vorteil zur Spaltung von Fischölen benutzt. In Deutschland scheinen leider keine Versuche damit gemacht worden zu sein.

Das Verhalten der Fette gegen Schwefelsäure zuerst in ein klares Licht gestellt zu haben, ist das Verdienst Frémys. In einer Abhandlung, die 1836 in den Annales de Chimie et de Physique veröffentlicht wurde, zeigte er, daß die Einwirkung der Säuren und Alkalien auf die fetten Körper viel analoges hat, indem beide die Fette zersetzen. Frémys Versuche praktisch zu verwerten, unternahm zuerst George Gwynne, der im Jahre 1840 ein Patent nahm, die Fette durch Schwefelsäure zu zersetzen. Das Verfahren scheiterte an der Reinigung der erhaltenen fetten Säuren. Um der Verseifung mit Schwefelsäure Eingang zu verschaffen, bedurfte es einer weiteren Operation, der Destillation der fetten Säuren, und zwar der Destillation mit überhitztem Wasserdampf. In einem englischen Patent, das am 8. Dezember 1842 an William Colly Jones und George Wilson erteilt wurde, findet sich zum ersten Male die Schwefelsäure-Verseifung gleichzeitig mit dem Dampfdestillationsverfahren in Anwendung gebracht. In der Vereinigung der Verseifung durch Schwefelsäure mit der Destillation war die Grundbedingung dieses Verfahrens gegeben.

---

[1]) Engl. Patent 1624, 1854.
[2]) Seifenfabrikant 1884, S. 217.

Anfangs goß man in das geschmolzene Fett allmählich bis zu 40 % Schwefelsäure von 66° Bé, erhöhte langsam die Temperatur des Gemisches auf 86 bis 92° C und erhielt diese 24 bis 36 Stunden lang. Die Wärme und die große Menge Schwefelsäure hatten die Zerstörung von einem Fünftel des Fettes zur Folge, namentlich wurde das Glyzerin zerstört, 12 bis 15 % Ölsäure gingen verloren, und selbst ein Teil der festen Fettsäuren wurde angegriffen. Der größte Teil dieses zerstörten Fettes schied sich als schwarzer Teer ab, den man zuerst unbenutzt fortwarf. Aus diesem Grunde verminderte man allmählich die Säuremenge, aber unter Berücksichtigung der Natur der verarbeiteten Fette, da diese sich gegen die Säure verschieden verhalten. Im Verhältnis der Säureverminderung wurde die Temperatur erhöht; man stieg auf 100, 105, 110 und 115° C. Das teerartige Produkt veränderte sich aber nicht im Verhältnis der Schwefelsäureverminderung oder der Ausbeute an destillierter fester Fettsäure. Der bei dieser Art der Fettspaltung sich ergebende Verlust, der 12,3 % betrug, führte zu einer neuen Art der Schwefelsäureverseifung, bei der die Einwirkung der Säure nur ganz kurze Zeit dauert.

Braconnot, Chevreul und Frémy hatten gefunden, daß die Fette durch bloße Berührung mit Schwefelsäure zerlegt werden können; Knab war der erste, der hiervon industriellen Vorteil zu ziehen suchte. Er nahm 1854 ein Patent, in dessen Spezifikation es heißt, daß er dahin gelangt sei, die Reaktion von Schwefelsäure bei nur augenblicklicher Einwirkung fabrikmäßig zu erwarten, d. h. daß eine Operation nicht länger als eine Stunde in Anspruch nimmt, und daß es möglich ist, im Zeitraum von einer halben Stunde 1000 kg Fett in 20 bis 30 Chargen zu spalten. Das Fett wurde zuerst auf 120° C erhitzt, dann die nötige Menge Schwefelsäure zugesetzt, während ein Arbeiter mit einem hölzernen Rührscheit tüchtig rührte, und nach einer Minute das Ganze in siedendes Wasser gegossen. Knab wandte anfänglich 50 % Schwefelsäure an. Allmählich verminderte man die Menge der Säure; ja einzelne Fabrikanten haben angegeben, daß sie bei einem Gemisch von Talg und Palmöl nur 3,75 bis 4 % Schwefelsäure genommen haben.

Frémy hatte angenommen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fette sich Sulfofettsäuren und Glyzerinschwefelsäure bilden, die sich beim Kochen mit Wasser in Fettsäuren, Glyzerin und Wasser zerlegen; daß der chemische Prozeß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Fette ein komplizierterer ist, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der sauren Verseifung eine größere Ausbeute an festen Fettsäuren erzielt wird als bei der Verseifung mit Kalk oder im Autoklaven.

Die saure Verseifung findet heute nicht mehr in dem frühern Umfange Anwendung, die Qualität des bei diesem Verfahren gewonnenen Glyzerins sowie auch des Oleins läßt zu wünschen übrig. Man ist mehr und mehr zu dem sogenannten gemischten Verfahren übergegangen, d. h. man spaltet die Fette zunächst im Auto-

klaven und unterwirft die hierbei erhaltenen Fettsäuren, die, je nach der Ausführung, größere oder geringere Mengen Neutralfett enthalten, der Azidifikation und Destillation.

Bei der Verseifung im Autoklaven ergeben reine und helle Fette eine Fettsäure, aus der ohne Destillation ein rein weißes Stearin (Saponifikatstearin zum Unterschied vom Destillatstearin) abgepreßt werden kann; dagegen lassen sich dunkle Fette auf diese Weise nicht verarbeiten, sondern erfordern eine Reinigung des Produktes durch Destillation. Bei dieser Behandlung der Autoklavenfettsäuren treten aber durch Zerstörung des in ihnen enthaltenen Neutralfettes Verluste und Qualitätsveränderungen ein. Diese sind um so größer, als alte, ranzige Fette sich im Autoklaven mangelhaft spalten und dann für die Destillation besonders ungeeignet sind. Diesem Übelstand hilft das gemischte Verfahren ab, indem es die autoklavierte Fettsäure einer Behandlung mit Schwefelsäure unterwirft, wobei das noch vorhandene Neutralfett gespalten und für die Destillation geeignet gemacht wird. Man hat so den Vorteil, daß man den größten Teil des im Fett enthaltenen Glyzerins in guter Beschaffenheit gewinnt und daß auch das Olein erheblich besser ist, als das aus saurer Verseifung und Destillation hervorgegangene, indem es nur wenig Unverseifbares enthält, weshalb es im Handel als „saponifiziertes“ geht und von den Seifensiedern gern gekauft wird.

Die neueren Fettspaltungsverfahren, die Fettspaltung unter gewöhnlichem Druck mit aromatischen Sulfofettsäuren (Twitchell-Reaktiv und Pfeilringspalter) und hochmolekularen aliphatischen Sulfosäuren (Kontaktspalter), sowie das fermentative oder enzymatische Verfahren und die Krebitzverseifung haben vor der Autoklavenverseifung den großen Vorzug, daß ihre Apparatur wesentlich billiger und einfacher ist, und so haben sie zur Erzeugung von Fettsäuren für die Seifenfabrikation bereits ausgiebig Verwendung gefunden. Von diesen Fettspaltungsverfahren sind die mit aromatischen Sulfofettsäuren und aliphatischen Sulfosäuren vielleicht berufen, auch in der Stearinfabrikation eine Rolle zu spielen; dagegen ist die enzymatische Fettspaltung für diese Industrie gänzlich ungeeignet, da gerade bei den für diese in Frage kommenden Fetten mit höherem Schmelzpunkt, wie Talg und Palmöl, die Spaltung eine höchst mangelhafte ist. Ebenso ist das Krebitzverfahren nur für Zwecke der Seifenfabrikation brauchbar.

## a) Die Autoklavenverseifung.

Die Autoklavenverseifung wird in ihrem Grundprinzip noch ebenso ausgeführt, wie sie von de Milly ins Leben gerufen wurde; aber in der Ausführung selbst hat sie mancherlei Änderungen erfahren. Diese beziehen sich einmal auf die Apparatur selbst, sodann auf das Spaltmittel und drittens auf die Behandlung der Fette.

**Der Autoklav.** Die Autoklaven werden jetzt allgemein aus starkem Kupferblech (18 mm) hergestellt oder man baut eiserne

Autoklaven, die im Innern einen Kupferblechmantel tragen — Eisenblech ist nicht zu gebrauchen, da es von den Fettsäuren stark angegriffen wird und sich Eisenseifen bilden, welche die Fettmasse rot färben —, sie sind doppelt genietet, haben halbkugelförmigen Boden und ebensolchen Kopf und müssen folgende Vorrichtungen besitzen: 1. zum Einbringen des geschmolzenen Fettes, des erforderlichen Spaltungsmittels und Wassers, 2. zum Einleiten des Dampfes, 3. zur Entleerung, 4. zum Durcharbeiten der Autoklavenmasse und 5. Manometer und Sicherheitsventil. Diese Anordnungen zeigen an den verschiedenen Apparatekonstruktionen nicht unerhebliche Abweichungen. Gebaut werden sie außerdem in sehr verschiedener Größe. Am gangbarsten sind die Autoklaven von 2000 bis 3000 kg Fettfüllung. Sie dürfen für die Fettspaltung nicht zu sehr gefüllt werden, da sonst die Verseifung mangelhaft ist und nicht unerhebliche Mengen Neutralfett der Spaltung entgehen. Für eine Fettfüllung von 2000 kg muß der Apparat einen Fassungsraum von ungefähr 4000 l, für 2500 kg Fett von ungefähr 5000 l und für 3000 kg von ungefähr 6000 l haben.

Während bei dem Autoklav von de Milly drei Rohre vom Kopf bis auf den Boden gingen, ist bei den modernen Apparaten meist nur ein Rohr vorhanden, das innen vom Kopf bis auf den Boden geht und sowohl zum Eintritt für den Dampf wie auch zum Austritt der Verseifungsprodukte dient. Dieses eine Rohr steht dann oben, außerhalb des Apparates, sowohl mit dem Dampfkessel wie auch mit dem Behälter zur Aufnahme des Autoklaveninhaltes in Verbindung. Die Anordnungen in dieser Beziehung sind bei den verschiedenen Konstruktionen ziemlich verschieden. Abb. 4 zeigt einen solchen Autoklaven. *a* ist der Trichter zum Einfüllen des geschmolzenen Fettes und des Spaltmittels, *c* das durch den Apparat hindurchgehende Rohr, das unten in einer Glocke *d* endigt, die als Dampfverteiler dient, und oben, außerhalb des Autoklav, in ein Rohr übergeht, an dem sich die Verbindung *b* mit dem Dampfkessel, eine solche zum Abblasen der Verseifungsprodukte *h*, ein Entlüftungshahn *e*, sowie Manometer *f* und Sicherheitsventil *g* befinden. Bisweilen findet man auch noch die Einrichtung, daß zwei Rohre bis auf den Boden des Autoklav gehen, von denen dann das eine für die Zuführung des Dampfes, das andere für die Entleerung bestimmt ist. Die Zuführung des Dampfes erfolgt meist von oben wie in unserer Abbildung; doch kommen auch Autoklavenkonstruktionen vor, bei denen der Dampf von unten eingeführt wird. Unter allen Umständen muß die Einführung so sein, daß der Dampf am tiefsten

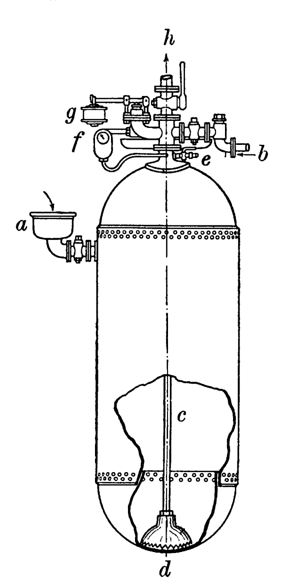


Abb. 4. Autoklav mit Dampfverteilungsglocke.

Punkt des Apparats eintritt, damit er die ganze Fettmasse mitsamt dem Spaltmittel durchstreicht und sie durchmischt.

Statt des Fülltrichters an der Seite findet man jetzt die Einrichtung, daß oben ein Rohrstutzen angebracht ist, der mit dem hochstehenden Fettreservoir verbunden ist, so daß das Fett nach Öffnung des Verbindungshahns von selbst in den Autoklav läuft, ebenso auch das Spaltmittel. Zuweilen dient auch die Füllvorrichtung zugleich zur Entleerung. In diesem Falle muß sie mit einem Rohr versehen sein, das bis auf den Boden des Apparats geht. Der eventuell vorhandene Fülltrichter muß dann vor der Entleerung abgeschraubt und durch ein Rohr ersetzt werden, das nach dem zur Aufnahme der Autoklavenmasse bestimmten Behälter führt. Die Entleerung nach Beendigung der Autoklavierung erfolgt auch in zweierlei Weise. Man läßt entweder den ganzen Inhalt in einen Bottich gehen, in dem sich das Glyzerinwasser in der Ruhe am Boden absetzt, oder man fängt Glyzerinwasser und Fettmasse gesondert auf. Man stellt also zuerst eine Verbindung mit dem zur Aufnahme des Glyzerins bestimmten Gefäße her, schließt diese, sobald man merkt, daß die Fettmasse anfängt, herausgedrückt zu werden, und stellt die Verbindung mit dem Bottich her, der zur Aufnahme letzterer bestimmt ist. Der Hahn *e* dient zur Entlüftung während des Füllens, ferner beim Dampfeinlassen und schließlich während der Autoklavierung selbst. Er bleibt während der ganzen Dauer der Operation etwas geöffnet, damit immer frischer Dampf zuströmt, der Fett und Spaltmittel innig durchmischt. — Die neuern Apparate haben ferner an der Seite 1 bis 3 kleine Hähne, die zur Probeentnahme bestimmt sind, um den Verlauf der Autoklavierung verfolgen zu können.

Die älteren Autoklaven hatten alle solche Vorrichtungen nicht. Die Apparate in den Ostermannschen Fabriken in Barmen und Potsdam waren viel einfacher. Sie hatten an den Seiten Mannloch und Fülltrichter und oben auf dem Dom Manometer und Sicherheitsventil und einen Rohrstutzen, der mit einem Dreiwegshahn versehen war, durch den die Verbindung mit dem Dampfkessel, mit dem Behälter für das Glyzerinwasser und dem Bottich zur Aufnahme der Fettmasse, je nach Bedarf, hergestellt wurde. Von dem Rohrstutzen ging ein Rohr bis auf den Boden des Autoklaven, das sowohl zur Zuführung des Dampfes wie auch zur Entleerung nach Beendigung der Autoklavierung diente. Beim Füllen wurde der Dreiwegshahn so gestellt, daß er entweder nach dem Glyzerinbehälter oder nach dem Fettsäurebottich hin offen war. Nach erfolgter Füllung wurde der Fülltrichter geschlossen und die Verbindung mit dem Dampfkessel hergestellt. Der einströmende Dampf brachte den Druck im Autoklaven sehr bald auf 8 Atmosphären. Er blieb 6 Stunden unter diesem Druck, wonach der Dampf abgestellt und der Apparat 2 Stunden der Ruhe überlassen wurde. Vermutlich ist damals allgemein so gearbeitet worden und die auf diese Weise bewirkte ziemlich mangelhafte Mischung von Fett und Spaltmittel Veranlassung ge-

wesen, Autoklaven mit Rührvorrichtung zu bauen, wie ein solcher durch Abb. 5 dargestellt ist. Im Innern des Autoklaven befindet sich, wie aus der Abbildung zu ersehen ist, ein unten und oben offener Zylinder (die sogenannte Chemise), der mit Hilfe von Stegen befestigt ist. Seine ganze Oberfläche ist mit Löchern versehen. Die Flügelachse *a* ist unten in einem Spurzapfen gelagert und oben durchgeführt. Die Flügel *B* bewegen sich mit wenig Spielraum in dem innern Einsatz, und die Drehrichtung der Flügelachse ist derartig, daß die Flügel die Fettmasse von unten nach oben in der Chemise bewegen und so eine energische Durcharbeitung bewirken.

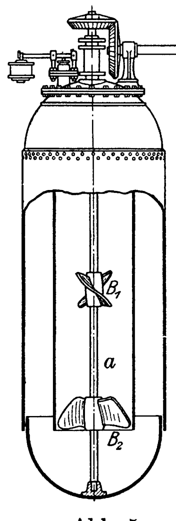


Abb. 5. Autoklav von Morâne aîné, Paris

Nach Peccozzi[1]) wird der Spalteffekt durch die mechanische Rührung nicht erhöht; der Gehalt an unverseiftem Fett bleibt der gleiche wie im Autoklav ohne Rührvorrichtung. Diese Angabe mag richtig sein in bezug auf die neueren Konstruktionen, bei denen mit Hilfe des Entlüftungshahnes eine gewisse Bewegung während der Autoklavierung und eine innigere Mischung hervorgerufen wird; wir glauben aber nicht, daß sie auch für die älteren Apparate zutrifft, wie sie noch in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts allgemein gebräuchlich waren.

Die Spaltung kann im heutigen Autoklaven auch mit übermäßiger Dampfdurchlüftung nicht wesentlich höher getrieben werden; der große Dampfverbrauch würde in gar keinem Verhältnisse zur erzielten Spaltung stehen. Der Autoklav mit einmal nur 30 $^0/_0$ seines Volumens und einmal mit 70 $^0/_0$ in gleicher Weise mit Spalter, Fett und Wasser beschickt, gibt bei gleichem Drucke und Durchlüftung annähernd die gleichen Spaltungseffekte, obzwar die Durchmischung bei — 30 volumprozentiger Beschickung günstiger ist bzw. sein müßte als bei — 70prozentiger. Der Autoklav darf dagegen wieder nicht übermäßig wenig mit Dampf durchlüftet werden, da die Spaltungsergebnisse bestimmt herabgedrückt werden. Nach allem zu schließen, ist für jedes Fett oder Öl eine gewisse Durchmischung (Emulsion) für die Autoklavenspaltung erforderlich, die zu übertreiben für die Spaltung in unseren heutigen Autoklaven praktisch nutzlos ist. Die Durchmischung hängt auch von der Art der Spaltmittel ab. Magnesiaseifen emulgieren besser als Zink- oder Kalkseifen, wenn Magnesia als Spalter nicht vorgezogen wird, so hat das wieder andere Gründe, die weiter unten erörtert werden sollen.

Für die Autoklaven der Ostermannschen Fabriken in Barmen und Potsdam war ein besonderer Dampfkessel vorhanden, ein Kessel mit zwei übereinauder liegenden Siederohren, wie ihn schon de Milly

[1]) Carl Mangold, Die Stearinindustrie, Weimar 1896, S. 25.

verwendet hatte. Diese Anordnung, daß für die Autoklaven ein besonderer Dampfkessel dient, hat den Vorteil, daß nicht durch plötzliche größere Dampfentnahme an andern Stellen des Betriebes ein Herabgehen des Druckes erfolgen und dadurch Störungen entstehen oder gar Rückschläge von Fettmasse in das Zuleitungsrohr vom Dampfkessel kommen können[1]). Die Spaltung wird durch die Störung in der Dampfspannung unterbrochen, da während dieser Zeit der Autoklaveninhalt zur Ruhe kommt, und die spätere oder folgende Durchlüftung bringt die alte Emulsion nicht so leicht mehr zustande, weil Wasser und Fett jetzt höhere Temperaturen besitzen als bei Inbetriebsetzung des Autoklaven.

Eine wesentlich andere Anordnung als die bisher besprochenen Autoklaven zeigt der „Autodynamische Autoklav" von Béla Lach, der in Abb. 6 wiedergegeben ist. Bei diesem Apparat setzt der von unten einströmende Dampf ein turbinenartiges Rührwerk in Betrieb, wodurch erreicht werden soll, daß durch die mechanische Mischung, kombiniert mit der mischenden Wirkung des ausströmenden Dampfes, eine intensive Mischung des Autoklaveninhalts erfolgt. Als weiteren Vorzug dieses Apparats gibt Lach an, daß die Zugabe der Spaltmittel fraktionsweise geschehen kann, wodurch eine Ersparnis an

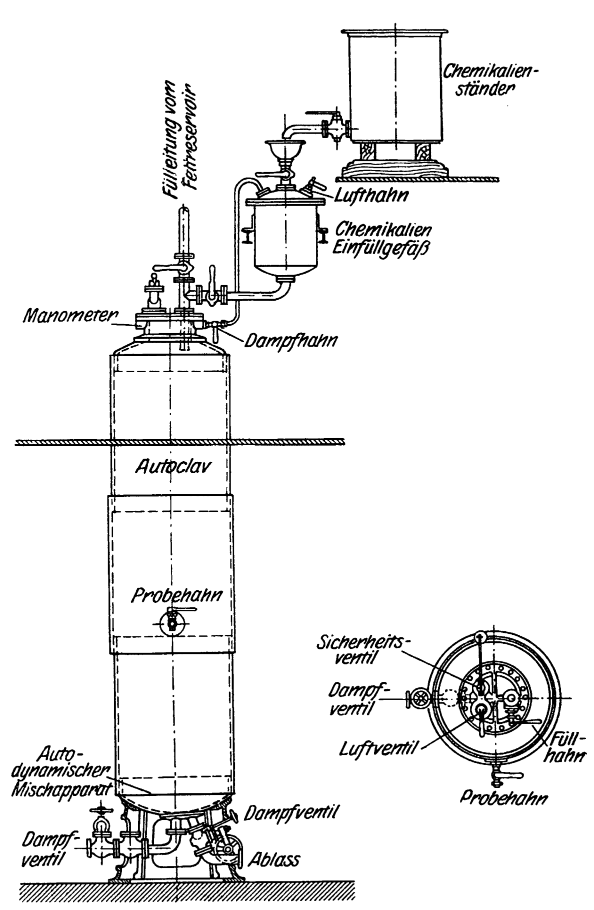



Abb. 6. Autodynamischer Autoklav, System Dr. B. Lach.[2])

[1]) Um solche Rückschläge zu verhindern, ist in das Dampfzuführungsrohr ein Rückschlagsventil eingebaut.

[2]) Lach, Die Gewinnung u. Verarbeitung des Glyzerins, Halle 1907, S. 19.

Spaltmitteln erreicht wird, und daß man es in der Macht hat, während einer Operation noch Spaltmittel zuzugeben. Dies geschieht durch den drucksicher gebauten Zylinder (Chemikalien-Einfüllgefäß). Man läßt durch den Füllhahn den aufgeschlämmten Spalter eintreten, schließt dann den Füllhahn und öffnet den Abflußhahn in den Autoklaven, wodurch der Dampf aus dem Autoklaven in diesen Zusatzapparat strömt und die Flüssigkeit durch den schließlich sich ergebenden Überdruck in den Autoklaven preßt.

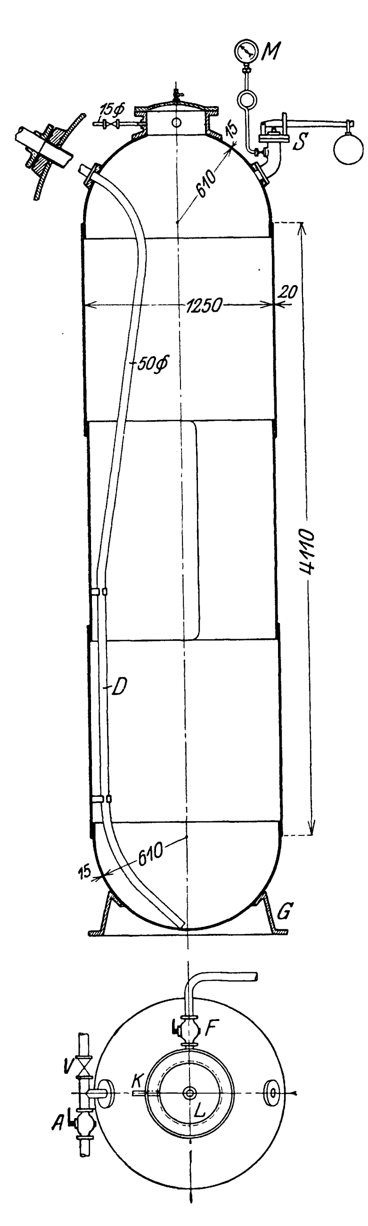



Abb. 7. Moderner Autoklav.

Eine der gangbarsten Autoklaven-Typen, wie solche heute aus 15—18 mm starkem Kupfer hergestellt werden, geben wir in Abb. 7 wieder. Die Zuführung des Fettes oder Öles und des Wassers sowie Spaltmittels erfolgt durch ein Rohr, das im Mannlochstutzen mündet und nach der Füllung durch den Metallhahn *F* verschlossen wird. Die Zuführung des Dampfes geschieht durch das Rohr *D*, das zugleich als Abblasrohr dient. *V* ist das dazu gehörige Dampfventil, *A* ein Metallhahn. *L* ist der Lufthahn, *K* das Röhrchen für die Ableitung des Kochdampfes während der Spaltdauer. An der oberen halbkugelförmigen Haube ist ein Stutzen angebracht, der Sicherheitsventil und Manometer trägt; der auch halbkugelförmige Boden ruht auf einem Eisengestell *G*. Selbstverständlich ist der Autoklav durch gute Isolierung vor Wärmeabgabe zu schützen.

**Die Spaltmittel.** Als Spaltmittel bei der Autoklavenverseifung hat lange Zeit ausschließlich der Kalk gedient, der in Form von Kalkmilch zur Verwendung gelangt, aber bei der Zersetzung der Kalkseife durch Schwefelsäure ein sehr lästiges Abfallprodukt, den schwefelsauren Kalk (Gips) liefert, dessen Fortschaffung für die Stearinfabriken oft mit erheblichen Kosten verknüpft ist. Ein weiterer Übelstand ist, daß der Gips leicht Fettsäure einschließt und zurückhält und so zu

Verlusten Anlaß gibt. Diese Mißstände, sowie auch der Wunsch nach einem Spaltmittel, das schneller und sicherer wirkt als der Kalk, sind Veranlassung gewesen, nach einem andern zu suchen, und es wurde eine große Anzahl von Chemikalien der verschiedensten Art zu dem Zweck empfohlen. So wurde vorgeschlagen, mit Zinkstaub, mit Zinkoxyd, mit Ätzbaryt, mit Schwefelbarium, mit Bleioxyd, mit Manganoxyd, mit Natriumaluminat, mit Magnesia, mit Ammoniak, unter Druck auch mit schwefliger Säure oder Bisulfit zu verseifen. Ferner sei noch ein patentiertes Verfahren erwähnt, weil es seiner Zeit in den beiden in Deutschland vorhandenen Fachblättern für Seifenfabrikation, dem „Seifenfabrikant", und der „Seifensieder-Zeitung", lebhafte Kontroversen hervorgerufen hat, das Patent der „Société générale Belge de déglycérination"[1]), wonach die Fette durch Autoklavenmasse, die aus früheren Operationen herrührt, gespalten werden. Als Deite von dem Patent erfuhr, glaubte er, daß die in der Masse enthaltene Kalkseife das wirksame Organ sein sollte, hatte doch Pelouze bereits 1855 festgestellt, daß Olivenöl durch Kalkseife unter Druck zur Spaltung gebracht werden konnte. Er hatte eine durch Fällung mit Chlorkalzium aus gewöhnlicher Kernseife hergestellte Kalkseife mit der gleichen Menge Wasser und demselben Gewicht Olivenöl in einem Digestor 3 Stunden auf 155 bis 165° C erhitzt und dabei eine vollständige Spaltung des Olivenöls erzielt; aber das war ein Irrtum. Die genannte Gesellschaft war vielmehr der Ansicht, daß die freien Fettsäuren in der Autoklavenmasse das wirksame Agens seien und daß diese die Verseifung nur einleiten sollten, eine Ansicht, deren Unrichtigkeit sich sofort daraus ergibt, daß Fette, die freie Fettsäuren enthalten, sich weit schlechter im Autoklaven spalten als Neutralfette.

Welche Beschleunigung geringe Mengen Metalloxyde der Spaltung von Fetten im Autoklaven verleihen, veranschaulicht nachstehende Tabelle:

Die Autoklavenspaltung von Palmkernöl, unter 6 Atm. Dampfdruck durchgeführt, ergibt freie Fettsäuren:

| Nach Stunden | Mit 0,60% ZnO | Ohne Metalloxyde |
|---|---|---|
| 0 | 4,60 | 4,60 |
| 1 | 47,20 | 6,50 |
| 2 | 76,50 | 10,10 |
| 3 | 83,40 | 12,50 |
| 4 | 86,38 | 15,40 |
| 5 | 88,50 | 18,16 |
| 6 | 89,10 | 20,54 |
| 7 | 90,18 | 22,40 |
| 8 | 91,30 | 24,00 |

Von allen den vorgeschlagenen Spaltungsmitteln haben nur zwei eine technische Bedeutung erlangt, die Magnesia und das Zinkoxyd.

[1]) Engl. Pat. Nr. 7573 von 1884.

Die Magnesia hat vor dem Kalk den großen Vorzug, daß die Autoklavenmasse beim Zersetzen mit Schwefelsäure kein unlösliches Produkt liefert, so daß Fettverluste, wie sie beim Kalkverfahren der unlösliche schwefelsaure Kalk durch Festhalten bewirkt, ausgeschlossen sind und sich nicht als ein so lästiges Abfallprodukt wie der Gips ansammeln kann. Die Magnesiaverseifung wurde zuerst von J. W. Freestone[1]) in Anwendung gebracht. Nach dem ihm erteilten Patent wird das Fett bei einem Druck von 8 Atm. mit der Hälfte seines Volumens Wasser und $^1/_2$ bis $1\,^0/_0$ Magnesia erhitzt. Bei Einführung des Verfahrens sind viele Fabriken zuerst auf Schwierigkeiten gestoßen, welche ohne Zweifel von der mangelhaften Beschaffenheit der verwendeten Magnesia herrührten. Den Fettspaltungsbetrieben wurden Produkte geliefert, die mehr Karbonat als Oxyd enthielten. Nach Felix Kaßler[2]) ist die Euboea-Magnesia ein vortreffliches Spaltungsmittel, da sie bis zu $99\,^0/_0$ Magnesiumoxyd enthält; noch besser wirkt aber ein ausgefälltes Magnesiumhydroxyd oder ein basisches Karbonat, da es sich mit dem Fett im Autoklav viel besser emulgiert, leicht bindet und die Spaltung viel vollkommener bewirkt.

Die Verseifung mit einem Zinkpräparat, bestehend aus 70 bis $95\,^0/_0$ metallischem Zink und 30 bis $5\,^0/_0$ Zinkoxyd wurde zuerst Viktor Litzemann[3]) patentiert. Nach einem spätern Patent von E. O. Baujard[4]) sollte ein Zusatz von 0,2 bis $0{,}3\,^0/_0$ gepulverten Zinks die Verseifung wesentlich befördern. In Deutschland scheint die Zinkverseifung erst durch ein Patent von C. T. Poullain, E. F. Michaud und E. N. Michaud[5]) Bedeutung erlangt zu haben. Nach diesem Patent sollen bei der Verseifung von animalischen und vegetabilischen Fetten Zinkoxyd oder Zinkweiß, Zinkpulver, Zinkstaub oder Zinkasche im geschlossenen Gefäße unter Druck und bei Gegenwart von Wasser Anwendung finden. Das Verfahren hat nach Kaßler den Vorteil, daß die Autoklavenmasse bei Verwendung von $^1/_3$ bis $^1/_5\,^0/_0$ Zinkoxyd ohne weiteres zu Seife versotten werden kann und nicht erst die Säurezersetzung durchzumachen braucht, bevor sie in den Siedekessel kommt. Die so geringe Menge Zinkseife, die in der Autoklavenmasse gelöst ist, zersetzt sich beim Kochen mit der Natronlauge unter Bildung von Zinkoxydnatron, das in der überschüssigen Lauge löslich ist und beim Aussalzen in die Unterlauge geht. — Benz wendet auf 1000 kg Fett 6 kg Zinkweiß und 2,8 kg Zinkgrau (Zinkstaub) an. Der Zusatz von Zinkgrau oder Zinkstaub ist theoretisch noch nicht begründet. Es scheint aber plausibel, daß bei der hohen Temperatur der Spaltung durch das verteilte Zink eine Wasserzersetzung stattfindet und daß der dabei frei werdende Wasserstoff einen gewissen Schutz der Reaktionsmasse gegen oxydierende und dunkel färbende Einflüsse bewirkt[6]). Die Beigabe von

---

[1]) D.R.P. Nr. 171201.
[2]) Hefter, Technologie der Fette und Öle 3, S. 532, Berlin 1908.
[3]) Amerik. Pat. Nr. 278849. [4]) Amerik. Pat. Nr. 262753. [5]) D.R.P. Nr. 23213.
[6]) Ubbelohde u. Goldschmidt, Chemie und Technologie der Fette usw. 3, S. 8, Berlin 1910.

metallischem Zink in Form von Zinkstaub wirkt aufhellend auf die Farbe der gebildeten Fettsäure, doch braucht man wiederum mehr vom metallischen als oxydhaltigen Spalter, um gleiche Spalthöhe zu erzielen. Zinkstaub enthält meist größere Mengen Verunreinigungen, hat Neigung zum Absetzen, so daß nicht allzu selten der Boden des Autoklaven von einem steinharten ungelösten Anteil des Zinkstaubes gereinigt werden muß.

Von den drei Spaltmitteln, die für die Autoklavenverseifung jetzt zur Verwendung kommen, ist der Kalk das billigste, aber wegen des bei der Zersetzung der Kalkseife sich bildenden unlöslichen Gipses wenig zu empfehlen. Die Magnesia liefert, wenn sie rein ist, gute Produkte; aber es wird vielfach von den Stearinfabrikanten geklagt, daß sie schwer eisenfrei zu erhalten sei. Das zuverlässigste, wenn auch das teuerste Mittel ist das Zinkoxyd. Dieses soll eisenfrei, möglichst hochprozentig und feinpulvrig verwendet werden. Es wird allgemein in einer Menge von 0,5 bis 1,00 $^0/_0$ zum Fettansatz verwendet. Noch besser ist die Verwendung von gefällten Präparaten. Die deutschen Glyzerin- und Fettsäurefabriken, welche die erzeugten Fettsäuren vorwiegend an die Seifenfabriken absetzen und sie möglichst hell zu gewinnen wünschen, haben sich diesem Spaltmittel schnell zugewendet. O. Heller schrieb 1903[1]): „In Deutschland enthalten die Saponifikatglyzerine meist Zinkseifen, während die französischen, italienischen, dänischen, schwedischen, australischen und einige weitere meist Kalkseifen, seltener Magnesiaseife enthalten", was der Vermutung Raum gibt, daß jene Kalk- und Magnesiamengen Spuren des angewandten Spalters sind, also außer mit Zink doch noch vielfach mit Kalk und Magnesia gespalten wird.

**Die Autoklavierung.** Wenn dem Stearinfabrikanten daran liegt, eine möglichst vollständige Verseifung herbeizuführen, um gut kristallisierende Fettsäuren und eine von Glyzerin so weit wie möglich freie Masse zu erzielen, damit nachher in der Presse die Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen gut vor sich gehe, geht das Bedürfnis des Seifenfabrikanten nicht so weit. Ihm kommt es darauf an, den größten Teil des Fettes zu spalten, um möglichst viel Glyzerin zu gewinnen; aber es macht ihm wenig aus, wenn einige Prozent mehr oder weniger Neutralfett in den Fettsäuren bleiben. Da das deutsche Publikum vor dem Kriege durch helle Seifen außerordentlich verwöhnt war, so wünschte er vor allem, möglichst helle Fettsäuren zu erhalten. Um dies zu erreichen, ist erforderlich, daß die zu verarbeitenden Fette möglichst rein sind, daß bei nicht zu hoher Temperatur, d. h. nicht zu hohem Druck, gearbeitet und die Operation nicht zu lange ausgedehnt wird.

Bei allen Spaltungsverfahren ist eine gute Vorreinigung der Fette und Öle notwendig, da sie von ihrer Gewinnung her Schleim-, und Eiweißstoffe enthalten, die sowohl die Spaltung ungünstig beeinflussen

[1]) Seifenfabrikant 1903, S. 673.

als auch Schäumen im Autoklaven verursachen und das Glyzerinwasser verunreinigen.

In den Seifenfabriken und den Fabriken, die sich speziell mit der Erzeugung von Fettsäuren für die Seifenfabrikation befaßten, wurden nach Einführung der Autoklavenverseifung die Fette anfänglich meist nur bis zu einem Gehalt von — 85 % freien Fettsäuren gespalten, um zu verhindern, daß sich die Fettsäuren zu sehr verfärben. In dieser Beziehung ist man nach Benz[1]) erheblich weiter gekommen, und hat es heute zu einem noch höheren Spaltungsgrade gebracht, ohne der Farbe der Fettsäure zu schaden. Er teilt nachstehende Zusammenstellung der in einem größeren Fettspaltungsbetrieb in den Jahren 1904 bis 1909 erreichten Spaltungsergebnisse mit:

| Name der Fettsäure | Spaltungsgrad in Proz. freier Fettsäure | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1904 | 1905 | 1906 | 1907 | 1908 | 1909 |
| Palmkernölfettsäure | 83,0 | 90,6 | 93,0 | 93,8 | 94,3 | 96,0 |
| Kottonölfettsäure | 83,1 | 89,5 | 90,2 | 90,5 | 92,6 | 94,8 |
| Leinölfettsäure | 82,4 | 89,9 | 90,3 | 90,7 | 91,7 | 92,5 |
| Erdnußölfettsäure | 85,6 | — | — | — | — | — |
| Sesamölfettsäure | 84,2 | — | 89,9 | 90,0 | — | — |
| Sulfurölfettsäure | 86,2 | — | — | — | — | — |
| Talgfettsäure | — | 91,6 | — | — | — | — |
| Knochenfettsäure | — | 92,6 | 92,0 | — | — | — |
| Tranfettsäure | — | — | 90,7 | — | 90,8 | 91,8 |
| Palmölfettsäure | — | — | — | 91,5 | — | 94,6 |

Die gute Spaltung dürfte wohl in erster Linie auf eine sorgfältigere Vorreinigung der Fette und Änderung in dem zur Anwendung gelangten Spaltmittel zurückzuführen sein. In bezug auf die abweichenden Spaltungsergebnisse bei den verschiedenen Fetten ist an die Worte von Stiepel[2]) zu erinnern: „Da unsere Fette Fettsäure verschieden starken sauren Charakters enthalten, z. B. Kernöl und Kokosöl gegenüber den anderen Fetten, so begreift man, weshalb, um zu einer gleichen Verseifung zu gelangen, bei den einzelnen Fetten verschieden hohe Temperaturen angewendet werden müssen.“

In der Ostermannschen Fabrik in Barmen wurde mit 3 % Kalk und einem Druck von 8 Atm. gearbeitet. Der Autoklav blieb 6 Stunden unter Druck und wurde nach Abstellung des Dampfes 2 Stunden der Ruhe überlassen, wonach das Abblasen erfolgte. In Potsdam, wo der Inhaber der Firma sehr ängstlicher Natur war und gewaltige Angst vor Explosionen hatte, wurde mit 4 % Kalk verseift, aber nur bei einem Druck von 6 Atm. Der geschmolzene Talg kam in den Autoklaven, dann wurden auf 1000 kg Fett ca. 500 kg Kalkmilch, die 40 kg Kalk enthielt, zugegeben, hierauf der Apparat geschlossen und die Verbindung mit dem Dampfkessel hergestellt. Der Autoklav blieb dann 8 Stunden unter einem Druck von 6 Atm.,

[1]) Ubbelohde u. Goldschmidt, Bd. III, S. 10.
[2]) Seifenfabrikant 1902, S. 234.

worauf der Dampf abgestellt und der Apparat noch 2 Stunden der Ruhe überlassen wurde. Hieraufwurden Glyzerinwasser und Fettmasse gesondert aufgefangen. Die Fettsäuren enthielten noch ca. 10% Neutralfett. Die Hauptschuld an diesem wenig günstigen Ergebnis schiebt Deite dem Umstand zu, daß der Autoklav weder Rührvorrichtung, noch einen Hahn zum Ablassen des Dampfes während der Operation besaß.

Die Stearinindustrie verautoklavierte zunächst ihre Fette in der Form, wie diese ihr angeliefert wurden. So verarbeitete Deite in Potsdam damals viel russischen Talg, der sogar noch Darm- und Hautreste enthielt. Solche Verunreinigungen bewogen ihn, Fette allgemein vorzureinigen, bevor sie der Spaltung zugeführt wurden. Deite säuerte mit Schwefelsäure, kochte einige Stunden gut durch und ließ vom Säurewasser und Schmutzteilen absitzen. Der Talg wurde neutral gewaschen und nachher verautoklaviert. Emulsionen wurden mit Kochsalz getrennt. Heute hat man die Erfahrung, daß es besser ist, so grobe Verunreinigungen aus den Fetten erst durch Aufkochen mit offenem Dampfe entweder an die Oberfläche des Fettes in den dabei entstehenden Schaum zu bringen, wo diese abgeschöpft, oder, wenn sie spezifisch schwerer als Fett sind, mit dem wäßrigen Teil abgezogen werden können. An diese grobe Art Vorreinigung schließt eine Säuerung mit Schwefelsäure in bekannter Aufmachung.

Alle Öle und Fette, mit denen ein Autoklav beschickt wird, sollen einer Vorreinigung unterzogen werden. Da gibt es beispielsweise Kernöl, das in den Ölmühlen zur Klärung einfach filtriert wird, um es von den Samenteilen zu befreien. Solches Öl ist klar und hell. Kocht man es mit direktem Dampfe auf, so koagulieren ganz hübsche Mengen Eiweiß, die sich verhältnismäßig rasch absetzen bzw. vom Öl durch Filtration trennen lassen. Für die Fettspaltung, gleichgültig ob nach Twitchell oder mittels Autoklaven, ist die Säuerung mit Schwefelsäure, anschließend an obige Vorreinigung, ein Hauptrerfordernis, um helle Fettsäuren zu erzielen, nur muß für den Autoklaven das Fett säurefrei gewaschen werden, um nicht von zugesetzten Spaltbasen zu verlieren.

Andere Fette, wie Knochenfett, kocht man ganz allgemein vor der Spaltung mit verdünnter Säure und direktem Dampf auf, um schon die Asche (Kalkseifen) reduzieren zu können. Im allgemeinen ist zur Vorreinigung offener Dampf dem geschlossenen vorzuziehen.

Das gereinigte und geklärte Fett kommt bei geöffnetem Entlüftungshahn in den Autoklaven in kleineren Betrieben durch Einschöpfen mit der Hand, in größeren mit Hilfe von Montejus oder Pumpen. Heute ist schon die Anordnung getroffen, daß der Behälter mit dem Fett höher steht als der Autoklav, so daß man es in ihn hineinlaufen lassen kann. Nach dem Fett wird das Spaltmittel hinzugegeben. Läßt man erst das Wasser mit den zugerührten Metalloxyden einlaufen, so bildet sich bei geschlossenem Lufthahn ein geringes Vakuum im Autoklaven, so daß das Zulaufen der Fettmenge in kurzer Zeit erfolgt. Nachdem Fett und Spaltmittel im Apparat sind, wird,

bei noch immer ganz geöffnetem Entlüftungshahn. Dampf einströmen gelassen, und dies so lange fortgesetzt, bis man wahrnimmt, daß alle Luft ausgetrieben ist und nur noch Dampf aus dem Entlüftungshahn austritt. Dann wird letzterer geschlossen und Volldampf gegeben. Ist der gewünschte Atmosphärendruck erreicht, so öffnet man den Entlüftungshahn wieder ein wenig und läßt ihn so während der ganzen Operation geöffnet, einmal, damit immer neuer Dampf zutritt, sodann aber auch damit Fett und Spaltungsmittel sich innig mischen. Nachdem man sich durch Probenahme überzeugt hat, daß der gewünschte Spaltungsgrad erreicht ist, wird der Dampf abgesperrt, auch der Entlüftungshahn geschlossen und der Autoklav einer ein- bis zweistündigen Ruhe überlassen. Während dieser Zeit sinkt der Druck im Apparat etwas, ist dann aber immer noch so stark, daß nach Öffnung des Ablaßhahns oder Ventils der Autoklaveninhalt mit Gewalt herausgeschleudert wird, und zwar zuerst das Glyzerinwasser, das sich am Boden des Autoklaven abgesetzt hatte, und dann die Fettmasse. Dieses Ausblasen oder auch Abblasen genannt, erfolgt in zweierlei Weise. Man läßt entweder den ganzen Autoklaveninhalt in ein Gefäß treten, in dem sich in der Ruhe das Glyzerinwasser unten absetzt und dann abgelassen wird, dann erübrigt sich die Ruhe der Masse im Autoklaven, oder man fängt Glyzerinwasser und Fettmasse getrennt auf. Merkt man, daß die Fettmasse anfängt, herauszutreten, so schließt man die Verbindung nach dem Glyzerinbehälter und stellt die Verbindung mit dem Bottich her, in dem die Zersetzung der Autoklavenmasse, heute noch immer, gleichgültig mit welchem Oxyd gearbeitet wurde, Kalkseife genannt, mit Schwefelsäure bewirkt werden soll.

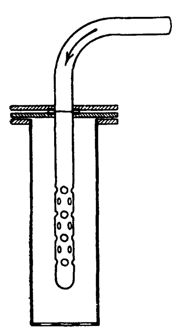


Abb. 8. Ausblasevorrichtung nach Marazza.

**Ausblasevorrichtung und Absetzgefäße.** Um das Verspritzen beim Entleeren des Autoklaven zu verhindern, sind mehrfach Vorrichtungen angegeben. Sehr einfach ist die von Marazza benutzte Vorrichtung. Das Ende des Entleerungsrohres wird mit dem in Abb. 8 abgebildeten, aus Kupfer hergestellten Apparat versehen. Die Masse wird durch die Löcher des innern Rohrs nach der Innenfläche des äußern geworfen und fließt von hier aus ruhig in den darunter befindlichen Bottich.

Eine Vorrichtung, die sich sehr bewährt hat, um sowohl das Verspritzen der Autoklavenmasse beim Abblasen zu verhüten, wie auch die öfter dabei auftretenden übelriechenden Dämpfe unschädlich zu machen, ist der in Abb. 9 wiedergegebene, von Fritz Krull konstruierte und auf den Namen F. A. Friccius Grobien[1]) patentierte Apparat, der bestimmt ist, zwischen Autoklav und dem Behälter für die ausgeblasene Autoklavenmasse eingeschaltet zu werden. Durch den Eintrittsstutzen *a* tritt der Autoklaveninhalt aus dem

[1]) D.R.P. Nr. 80636, 1894.

Autoklaven in das geschlossene Gefäß *B*, dessen innerer Druck wesentlich geringer ist als der im Autoklaven herrschende. Durch diese Druckverminderung und gleichzeitig durch den Stoß der mit großer Heftigkeit ausströmenden Masse gegen die im Gefäß angebrachte Fläche *c*, die durchlöchert sein kann, trennen sich die Dämpfe von der übrigen Masse und füllen den obern Teil des Gefäßes *B*. Während nun die von den übelriechenden Dämpfen befreite Masse durch den am Boden befindlichen Hahn *d* abfließt, werden die Dämpfe durch einen kräftigen Dampfstrahlsauger *e*, dessen Dampfeintritt bei *f* ist, abgesaugt und in einer in Wasser liegenden Kühlschlange *G* zugleich mit dem Dampf des Dampfstrahlapparats verdichtet und niedergeschlagen und treten bei *h* als Flüssigkeit aus. Aus dem Gefäß *B* fließt die Masse kontinuierlich.

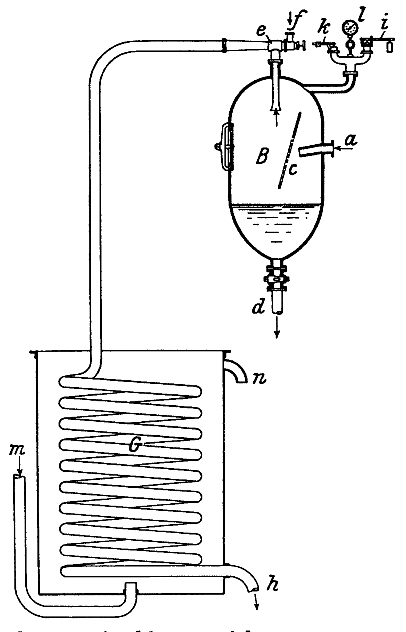


Abb. 9. Ausblasevorrichtung von F. A. Friccius Grobien.

Um diese Arbeit geregelt durchführen zu können, ist dementsprechend die Größe des Gefäßes bemessen. Die Hähne für den Ein- und Austritt der Masse und das Ventil für den Strahlapparat sind so einzustellen, daß der Austritt der Masse mit der vorteilhaftesten Geschwindigkeit erfolgt, etwa unter 1 Atm. Druck im Gefäß *B*. *i* ist ein Sicherheitsventil, um einer etwaigen zu hohen, vom Autoklaven herrührenden Spannung vorzubeugen. *k* ist ein Luftventil zur Verhütung eines eventuellen durch den Strahlapparat erzeugten Unterdruckes. Ein Manometer *l* läßt den Druck im Gefäß *B* erkennen; *m* ist das Zuflußrohr, *n* das Überlaufrohr des Kühlwassers für die Kühlschlange *G*.

Meist wird der Autoklaveninhalt nicht gesondert abgeblasen, d. h. Glyzerinwasser nicht in den Glyzerinreinigungsbottich, Fettmasse nicht in das Zersetzungsgefäß, sondern beide Teile der Autoklavenmasse vereint in das Ausblasegefäß und dort zum Absetzen gebracht. Das Ausblasegefäß kann ein verbleiter, gedeckter Holzbottich mit einer ins Freie oder in den Kamin führenden Abzugsvorrichtung, oder ein Kupferblechgefäß sein, dessen Abzugrohr in einen Kondensator mündet.

Die abziehenden Dünste werden, wie schon erwähnt, in den Kamin geleitet, oder noch besser, sie passieren erst einen Kühler (Oberflächenkühler), um evtl. mitgerissene Fetteilchen noch zurückhalten und gewinnen zu können. Eine Verpflichtung zur Konden-

sation dieser Dünste und Gerüche, man denke nur an Tran, Knochenfett, Kokosöl usw., trifft besonders die Fabriken in Städten.

Fängt man Glyzerinwasser und Fettsäure zusammen auf, so stellt man den Absetzbottich oder Abblasebehälter so hoch, daß man später Glyzerinwasser und Fettsäure nach ihrem Bestimmungsort fließen lassen kann.

Die Scheidung von Glyzerin und Fettmasse geht meist glatt vor sich; doch kommen auch Fette vor, die stark zur Emulsionsbildung neigen, namentlich leimhaltige Knochenfette und andere Abfallfette, bei denen sich das Glyzerinwasser nur schwer abscheidet. In den meisten Fällen erreicht man durch Anwärmen mit indirektem Dampf die Trennung von Glyzerin und Fett. Der Ausblasebehälter, Absetzbehälter, hat daher mit einer kupfernen, indirekten Dampfschlange versehen zu sein. Es kommen aber hartnäckige Fälle vor, die durch Aufkochen nicht zu beheben sind. In derartigen Fällen läßt man bei den nächsten Chargen im Autoklaven Glyzerinwasser von der Autoklavenfettmasse absitzen und bläst nachher jeden Teil getrennt an seine weitere Verarbeitungsstelle. Führt auch dieses nicht zum Ziel, so bleibt nichts anderes übrig, als etwas verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen und damit aufzukochen. Man setzt vorsichtig ein wenig der verdünnten Schwefelsäure zu und fährt mit dem Zusetzen fort, bis die Trennung erreicht ist. Das Glyzerinwasser ist dann natürlich durch die sich bildenden schwefelsauren Salze verunreinigt, und man erhält ein Rohglyzerin, das besonders reich an Arsen ist.

Auch wenn sich die Autoklavenmasse glatt in Glyzerinwasser und Fettmasse getrennt hat, hält letztere doch noch immer Glyzerin zurück. Man kann sie, um dieses zu gewinnen, noch mit Wasser aufkochen, gewinnt aber hierbei natürlich nur eine sehr verdünnte Glyzerinlösung. Diese letzten Reste Glyzerin lassen sich, bei der zur Emulsion neigenden Autoklavenmasse, durch Auswaschen recht schwer aus dieser herausholen, wie auch trotz Auswaschen immer noch, wenn auch nur geringe Reste, zurückgehalten werden. Diese Mengen gehen beim Zersetzen der Kalkseife bzw. Zinkseife mit Schwefelsäure in das saure Wasser über. Kellner hat sich für die Aufarbeitung dieses Zersetzungswassers auf Glyzerin und Zinkhydroxyd, welch letzteres er vorteilhaft als Spalter für neue Chargen Fett benützt, ein Patent[1]) genommen.

**Das Zersetzen der Autoklavenmasse** in Fettsäure und Metallsalze erfolgt in mit starkem Bleiblech ausgelegten Holzbottichen. Vom Absetzgefäße fließt durch eine kupferne Rohrverbindung Autoklaven-Fettmasse von rund 80° C Temperatur in den Zersetzungsbottich, in dem sich eine offene Dampfschlange aus Blei befindet. Diese ist mit einem Körtingschen Rührgebläse verbunden.

Während das Rührgebläse in Tätigkeit ist, läuft verdünnte Schwefelsäure von etwa 10 bis 15° Bé aus einem kleinen Bleireservoir

[1]) D.R.P., Nr. 208806.

zu. Die angewendete Säure ist so bemessen, daß sie hinreicht, um eventuell zwei Chargen Fettmasse zersetzen zu können. Das Rührgebläse wird eingestellt, wenn die Fettsäure klar und ohne Trübung erhalten ist. Hierauf wird der Inhalt des Zersetzbehälters der Ruhe überlassen. Obzwar ein einmaliges Auswaschen der so erhaltenen klar abgesetzten Fettsäure nicht erforderlich ist, ist es doch für viele Fälle gut, es zu tun. Die Fettsäure soll, wenn sie für Seifenherstellung Verwendung findet, einen Spalteffekt von 90 bis 92% haben. Für die Stearinerzeugung soll die Spaltung bis 95% betragen.

Das vom Zersetzbehälter ablaufende Säurewasser fließt durch einen Fettfänger, einen verbleiten Kasten, oder in mit säurefestem Material verkleidete Gruben, in die das Säurewasser oben einläuft und von Fetteilchen getrennt durch ein Ablaßrohr, das bis auf den Boden dieser Gefäße reicht, nach oben zu wieder abläuft.

Das Glyzerinwasser, wie es bei der Verautoklavierung anfällt, hat meist 4 bis 5° Bé. Man rechnet auf eine Charge Fett von 2500 kg 1200 bis 1500 Liter Glyzerinwasser. Vom Absetzbehälter weg geht es durch einen Überlaufbottich, in dem mitgerissene emulgierte Fetteilchen zurückgehalten werden, in den Klärbottich. Zur Erhitzung des Wassers auf Kochtemperatur liegt, vielmehr steht, in diesem eine indirekte Kupferschlange. Durch Zugabe von Ätzkalk in Form von Kalkmilch werden bei Siedehitze Fettsäuren, mit schwefelsaurer Tonerde ein großer Teil organische Fremdstoffe und schließlich der Überschuß der angewendeten Fällungsmittel genommen.

## Vorreinigung der Glyzerinwässer.

Das Aussehen dieser Wässer ist nicht immer milchig oder braunfarbig, wie es oft übel beschrieben ist; man sieht wasserhelle, weiße neben trübweißen oder wasserhell braune neben trübbraunen Autoklavenwässern. Die Farbe rührt meist von eiweißhaltigen oder schlecht gereinigten Fetten her, das Trübe von einer Emulsion der Autoklavenmasse, von Verunreinigungen des Fettes oder des Spaltmittels. Die Eiweißkörper des schlecht gereinigten Fettes verfärben bei einem Druck von 6 bis 8 Atmosphären im Autoklaven Fettsäure und Glyzerinwasser. Im allgemeinen stellt sich bei gleich gut vorgereinigten Fetten und Ölen die Farbe des Glyzerinwassers und der daraus erzeugten Rohglyzerine nach der Farbtiefe der Neutralfette ein.

An Verunreinigungen enthält das Autoklavenwasser emulgierte Fetteilchen, lösliche Fettsäuren sowie lösliche Salze dieser Säuren, deren Base das jeweilige Spaltmittel oder Kupfer vom Autoklaven ist, Salze, die in zugesetzten Metalloxyden vorhanden waren, und Eiweißkörper. Das Autoklavenwasser reagiert sauer. Das spezifische Gewicht ist meist 1,036, das sind ungefähr 5° Bé. In diesem sauren und verunreinigten Zustande würde es im Vakuumverdampfer gewaltig nachdunkeln und auch die Apparatur angreifen. Die Reinigung wird sich daher auf Beseitigung aller auf wirtschaftliche Art greifbaren schädlichen, oben genannten Verunreinigungen erstrecken.

Es gibt Fabriken, die die Vorreinigung darin erblicken, daß sie vom Autoklavenfett abgesetztes Glyzerinwasser in offenen kupfernen Behältern mit geschlossenen Heizschlangen abdampfen, die dabei an die Oberfläche tretenden Fettsäuren ständig abschöpfen, bis die Glyzerinlösung geklärt erscheint, um dann diese im Vakuum auf 28$^0$ Bé weiter einzudicken. An Azidität geht dabei verloren, da flüchtige, lösliche Fettsäuren mit den Wasserdämpfen abziehen, doch bleiben noch organische Fremdstoffe gelöst in dem verhältnismäßig dunklen Rohglyzerin zurück. Andere wieder behandeln ihre gut von Fettsäuren abgesessenen Glyzerinwässer mit frisch gelöschtem Ätzkalk in der Kochhitze und filtern von den unlöslichen Kalksalzen. Manche nehmen das Glyzerinwasser, wie es der Betrieb bringt, das heißt ohne das abgezogene Wasser von Fettemulsionen noch darüber hinaus absitzen zu lassen, bringen es auf Kochhitze und setzen eine kleine Menge Schwefelsäure zu, unterhalten das Durchkochen, wobei die Fettsäuren an der Oberfläche rascher abgeschöpft werden können. Hierauf wird bis zur alkalischen Reaktion Kalkmilch zugegeben und gefiltert. Vereinigt man die Vorteile dieser Klärmethoden, so kommt man zu einem Verfahren, das schon häufiger gesehen wird.

Glyzerinwasser wird vom kupfernen Ausblasezylinder, Trennungsbehälter weg, in einem verbleiten Eisenbehälter oder auch Holzbottich von beispielsweise 3000 Liter Rauminhalt aufgenommen und mit der darin befindlichen kupfernen, geschlossenen Heizschlange zum Kochen gebracht, wobei bis $^1/_2$ kg Schwefelsäure zugesetzt wird. Die an der Oberfläche des Glyzerinwassers sich absetzende Fettsäure wird abgeschöpft und mit der Fettsäure der Autoklavenmasse vereinigt. Das Kochen wird so lange unterhalten, bis das Wasser auf $^4/_5$ des Rauminhaltes eingedampft erscheint, worauf dieses vom sogenannten Kalkbottich aufgenommen und Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und filtriert wird. Das Filtrat wird mit schwefelsaurer Tonerde neutralisiert, keinesfalls sauer gemacht. Dann wird gefiltert, wobei klares, meist erst in großen Mengen gelb erscheinendes, gereinigtes Glyzerinwasser von der Filterpresse läuft.

Die Vorteile, die dieser Reinigung zugrunde liegen, sind vollständige Trennung von unlöslichen und weitgehende Entfernung löslicher, flüchtiger Fettsäuren, welchen Vorteilen der Nachteil der Schöpfung einer Asche von Kalksalzen wie Gips und Kalkhydrat gegenübersteht. Diese aschebildenden Salze werden als I n k r u s t a t i o n s b i l d n e r bei der Verdampfung gefürchtet. Bezüglich der Aschebildung ist die Furcht unbegründet. Ein nach der oben beschriebenen Weise gereinigtes Rohglyzerin hat nicht mehr als 0,3 $^0/_0$ Asche. Was die Inkrustation betrifft, so kann diese in eine Art Verschlammung geleitet werden, wenn man während der Verdampfung auf deutliche Alkalität sieht. Diese Inkrustation tritt nur bei jenem Glyzerinwasser zutage, wo Gips allein vertreten ist; da kann sie allerdings bisweilen die Heizfläche der Vakuumverdampfer fingerdick und gesteinshart umkleiden. Der Wunsch, die Kalksalze restlos aus dem Glyzerinwasser zu bringen, führte zu einer Reihe weiterer Verfahren, die gewiß be-

grüßenswert sind. Der wirksame Einfluß dieser ausgedehnten Reinigung bezieht sich meist nur auf die Asche, der organische Rückstand bleibt in seiner Menge unberührt. Diese Klärverfahren werden nutzbringend dort am Platze sein, wo Rohglyzerin als Raffinatglyzerin bezahlt wird.

Zur Beseitigung des Kalkes wird das Glyzerinwasser gewöhnlich mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon behandelt. Die Oxalsäure ist wenig geeignet, weil man dadurch, daß man den Kalk ganz beseitigen will, sehr leicht zu einem sauren Glyzerinwasser kommt, welches das Metall des Eindampfapparates angreift. Bei der Verwendung von Ammonoxalat bleibt von diesem der überschüssige Zusatz als Verunreinigung im Glyzerin. Wenn es trotzdem zur Glyzerinwasserreinigung noch benützt wird, so hat dies ohne Zweifel seinen Grund darin, daß es bei der Veraschung des Glyzerins sich verflüchtigt und diese Verunreinigung nicht erkannt wird.

Mitunter wird der Kalk auch durch Kohlensäure gefällt, was jedoch in der Hitze erfolgen muß, da sich sonst im Wasser löslicher doppeltkohlensaurer Kalk bildet. Öfter wird der Kalk auch durch schwefelsaure Tonerde neutralisiert. Man setzt davon so lange zu, bis eine Probe des Wassers nicht mehr durch Phenolphthalein gerötet wird. Die Verwendung von schwefelsaurer Tonerde wird besonders bei Glyzerinwässern, die von Nachschlagölen oder sonstigen stark eiweißhaltigen Ölen herrühren, angewendet, um die Eiweißstoffe auszufällen.

Für sehr zweckmäßig halten wir das von Verbeek[1]) für das durch Fettspaltung mit Kalk im Autoklaven gewonnene Glyzerinwasser empfohlene Reinigungsverfahren. Das Wasser wird zuerst mit Schwefelsäure oder einem anderen sauren Glyzerinwasser neutralisiert, dann durch Dekantieren oder Filtrieren geklärt, darauf mit aufgeschlämmten Bariumkarbonat versetzt und gekocht bis gelbes Methylorangepapier nicht mehr gerötet wird. Dann läßt man den Niederschlag, der aus einem Gemenge von Bariumsulfat und überschüssigem Karbonat besteht, absitzen, worauf die obenstehende klare Flüssigkeit abgezogen wird. Die klare Flüssigkeit wird unter flottem Rühren mit einer 40 proz. Lösung von Tonerdesulfat (15 proz. Ware) versetzt, wobei die Lauge tüchtig durchgekocht wird, bis in der in einem Reagenzglas filtrierten Probe nach dem Aufkochen und auf den Zusatz von einigen Tropfen einer klaren Tonerdesulfatlösung, auch nach einigem Stehen, kein Niederschlag mehr entsteht, die Probe also vollkommen klar bleibt. Die jetzt nun wieder sauer reagierende Flüssigkeit wird nochmals mit Bariumkarbonat gekocht, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird, die Flüssigkeit also neutral reagiert. Nun wird mit Pumpendruck durch eiserne Filterpressen filtriert. Das erhaltene Filtrat wird siedend heiß mit Barythydrat versetzt, bis Phenolphthaleinpapier deutlich rot gefärbt wird und Tonerde sowie Eisenverbindungen vollständig gefällt sind. Dann

[1]) Seifens.-Ztg. 1921, S. 245.

wird sofort unter andauerndem Kochen Ammonsulfat zugesetzt, bis in einer filtrierten Probe nach dem Aufkochen und auf Zusatz von einigen Tropfen einer klaren Ammonsulfatlösung kein Niederschlag mehr entsteht, die Probe also vollkommen klar bleibt. Das bei der Operation frei werdende Ammoniak wird durch anhaltendes Kochen verjagt. Schließlich wird mit Pumpendruck durch eiserne Filterpressen filtriert.

Als Bariumkarbonat ist stets gefälltes, also nicht das feinpulverisierte Mineral Witherit zu verwenden, da letzteres unreiner und weniger reaktionsfähig ist als das künstliche Produkt. Da das schwere Bariumkarbonat leicht zu Boden geht und auf schwach saure Flüssigkeiten nur langsam reagiert, muß bei der Behandlung damit andauernd kräftig gerührt werden. Tut man dies nicht, so erhöht sich der Verbrauch darin in unnötiger Weise. Da das Bariumkarbonat leicht zusammenballt, ist es in Form einer sorgfältig verrührten Aufschlämmung zu verwenden, während Barythydrat und Ammonsulfat in fester Form zugesetzt werden können; doch soll man von letzterem nicht mehr, als unbedingt erforderlich ist, nehmen, da sonst die Verunreinigungen der Glyzerine erhöht werden.

Das aus Schwerspat hergestellte Bariumkarbonat enthält in der Regel etwas Schwefelbarium, eine Verunreinigung, die mit Wasser in Barythydrat und Bariumsulfhydrat zerlegt wird, nach der Gleichung:

$$2\,BaS + 2\,H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2\,.$$

Diese Bestandteile beeinträchtigen die Reinigung aber nicht, weil sie durch Ammonsulfat als Bariumsulfat gefällt werden und die dabei frei werdenden Gase, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, durch Kochen verjagt werden können.

Die bei der Glyzerinwasserreinigung entstehenden Niederschläge sind zum großen Teil äußerst feinkörnig, namentlich das Bariumsulfat. Deshalb ist es zweckmäßig, hier Kammerpressen zu verwenden und außerdem stets doppeltgelegte und dichtgewebte Filtertücher.

Überall da, wo bei der Reinigung Wasser gebraucht wird, sei es zum Anrühren oder Auflösen von Chemikalien oder zum Aussüßen von Filterschlamm usw., verwende man nur Kondenswasser, also kein Brunnen- oder Flußwasser, damit der Aschengehalt des Saponifikats möglichst niedrig bleibt.

Das oben geschilderte Verfahren verspricht eine tiefgehende Reinigung, das anfallende Rohglyzerin ist ein sehr reines Produkt, das eher raffiniertes Glyzerin als Rohglyzerin vorstellt, besonders wenn noch eine Bleiche mit Cyanschwarz angeschlossen wird. Die Reinigungskosten werden bedeutend vergrößert und, was wohl nicht zuletzt erwähnt werden soll, auch vom Glyzerinraffineur gar nicht bezahlt. Ihm ist es bei der Aufarbeitung ziemlich gleichgültig, ob das Glyzerin 0,2 oder 0,4 % Asche enthält. Dagegen soll der Vorteil, der sich beim Eindampfen solch gereinigter Glyzerinwässer ergibt, nicht unterschätzt werden.

Bei dem durch Autoklavenverseifung mit Magnesia als Spaltmittel gewonnenen Glyzerinwasser wird nach L. Zipser[1]) wie folgt verfahren: Das Wasser wird mit gelöschtem Kalk bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und aufgekocht. Es scheiden sich Magnesiumhydroxyd und Kalkseife aus, die durch Filtration entfernt werden. Der in dem klaren Glyzerinwasser noch gelöste Kalk wird durch Oxalsäure ausgefällt, indem man das Glyzerinwasser kocht und so lange partieweise Oxalsäure zusetzt, bis eine entnommene und filtrierte Probe beim Aufkochen mit einem weiteren Zusatz von Oxalsäure keine Trübung mehr gibt. Ist das erreicht, wird das Glyzerinwasser neuerdings filtriert und eingedampft. — Hier ist derselbe Fehler, den wir weiter oben gerügt haben, daß man zu einem sauren Wasser kommt, was niemals zu empfehlen ist.

E. Benz[2]) kocht das durch Spaltung mit Zinkweiß und Zinkstaub gewonnene Glyzerinwasser, um es zu reinigen, längere Zeit in flachen, mit Blei ausgeschlagenen Pfannen, die mit geschlossenen Kupferschlangen geheizt werden. Hierbei scheiden sich die Fettsäuren und etwa noch vorhandene Eiweißstoffe als Schaum an der Oberfläche aus und werden abgeschöpft. Man setzt das Kochen so lange fort, bis das Wasser vollkommen klar geworden ist, sich also nichts mehr ausscheidet. Hierbei konzentriert sich das Glyzerinwasser. In der Regel ist es ganz klar, wenn es auf 10 bis 12$^0$ Bé, also ungefähr auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingedampft ist. Ein Verlust ist hierbei noch nicht zu befürchten. Das Glyzerin beginnt sich zu verflüchtigen, wenn die Lösung eine Konzentration von 15$^0$ Bé erreicht hat. Sobald deshalb das Glyzerin eine Stärke von 10 bis 12$^0$ Bé hat, wird die weitere Eindämpfung im Vakuum vorgenommen. — Das, wie vorstehend angegeben, gereinigte Glyzerin wird mit Cyanschwarz, den Rückständen von der Blutlaugensalzfabrikation, in einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel oder zylindrischen Gefäß erwärmt und nach etwa halbstündiger Einwirkung des Entfärbungsmittels mit der Pumpe durch die Filterpresse gedrückt. Von Cyanschwarz werden 1 bis 2 $^0/_0$ angewandt; das Rührwerk muß fortwährend in Gang erhalten werden, solange die Filtration dauert, damit sich das Entfärbungspulver nicht absetzt.

Verbeek[3]) teilt die Glyzerinwässer in zwei Gruppen ein, in solche, die keine Kalziumverbindungen enthalten, und in solche, die kalkhaltig sind, sei es, daß diese Verunreinigung infolge des Fettspaltungsverfahrens selbst im Glyzerinwasser vorkommt, oder daß sie erst nachträglich hineinkommt. Letzteres ist der Fall bei den Glyzerinwässern aus saurer Verseifung, die mit Kalkmilch neutralisiert werden, dann bildet sich Gips, der zum Teil gelöst bleibt. Entfernt man den gelösten Gips nicht, so inkrustieren später die Heizkörper der Eindampfapparate. Deshalb bauen einige Apparate-

---

[1]) Seifenfabrikant 1914, S. 467.
[2]) Ubbelohde-Goldschmidt, Bd. III, S. 24.
[3]) Seifens.-Ztg. 1921, S. 244.

bauanstalten die Eindampfapparate für Glyzerinwässer mit auswechselbaren Heizkörpern, damit diese bequem gereinigt werden können, eine Bauart, die Verbeek dringend empfiehlt, weil mit der Zeit eine Inkrustierung unvermeidlich ist, wenn auch in der Regel viel langsamer und geringer als bei Verarbeitung gipshaltiger Glyzerinwässer.

Der Gips läßt sich beseitigen mit Hilfe von Ammonoxalat, indem er dadurch in unlösliches Kalziumoxalat übergeführt wird, nach der Gleichung:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2\,C_2O_4 = (NH_4)_2\,SO_4 + CaC_2O_4\,.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß aus dem Gips eine äquivalente Menge Ammonsulfat gebildet wird, das ein leicht lösliches Salz ist, also nicht zu Inkrustationen Veranlassung geben kann, dafür aber im gereinigten Glyzerinwasser bleibt und so den Gehalt des Rohglyzerins an Verunreinigungen erhöht.

Aus 100 Gewichtsteilen Glyzerinwasser gewinnt man 11 bis 17, im Mittel 14 Gewichtsteile Saponifikat, während 1 Teil Gips 0,971 Teilen Ammonsulfat entspricht, woraus folgt, daß das Saponifikat, unter der Annahme, daß es aus einem Glyzerinwasser mit nur 0,25 % Gips hergestellt wurde, außer andern Salzen schon ca. 1,73 % Ammonsulfat enthält, wenn der Gips mit Ammoniumoxalat beseitigt wurde. Diese Zahl ergibt sich aus der Gleichung:

$$14 : 0{,}25 \times 0{,}971 = 100 : x, \text{ also } x = 1{,}73\,.$$

Hierzu kommt, daß die Anwesenheit von Ammonsalzen bei einer späteren Destillation des Glyzerins schädlich sein kann, so daß eine Reinigung mit Ammonoxalat ungeeignet ist. Trotzdem hat sich diese Glyzerinwasserreinigung sehr eingebürgert, wahrscheinlich deshalb, weil, wie schon gesagt, das Ammonsulfat als sehr flüchtiges Salz bei der Aschenbestimmung verschwindet, also das Glyzerin reiner erscheint, als es in Wirklichkeit ist. Aus diesem Grunde empfiehlt Verbeek, bei Prüfung eines Saponifikat-Rohglyzerins eine Ammoniakbestimmung vorzunehmen,

Wenn somit das Ammonoxalat sich als wenig geeignet zur Beseitigung des Gipses erweist, so gibt es für diesen Zweck ein anderes sehr geeignetes Mittel, nämlich das Bariumkarbonat, nach der Gleichung:

$$CaSO_4 + BaCO_3 = BaSO_4 + CaCO_3\,.$$

Wir erhalten also aus dem Gips zwei unlösliche Verbindungen, ohne daß dafür äquivalente Mengen eines löslichen Salzes gebildet werden. Hieraus folgt, daß man für die Reinigung kalkhaltiger Produkte nicht Ammonoxalat, sondern Bariumkarbonat verwenden soll und daß man saure Glyzerinwässer nicht mit Kalk, sondern mit Bariumkarbonat neutralisieren sollte.

Die kalkhaltigen Glyzerinwässer können sauer, neutral oder alkalisch sein. Die sauren Rohprodukte werden mit Bariumkarbonat neutralisiert, während die alkalischen zuerst mit Schwefelsäure oder einem sauren Glyzerinwasser neutralisiert, dann durch Dekantieren oder Filtrieren geklärt und nun weiter wie neutrale Glyzerinwässer gereinigt werden können. Der einzige Unterschied bei Behandlung von kalkfreien und kalkhaltigen Glyzerinwässern mit Bariumkarbonat ist der, daß letztere längere Zeit mit diesem gekocht werden müssen, damit der Gips vollständig gefällt wird.

Der Chemikalienverbrauch ist nach Angabe von Verbeek gering. Die Mengen können aber ganz erheblich größer werden, wenn schlechte und dann meist saure Glyzerinwässer verarbeitet werden.

**Die Filterpressen.** Zum Filtrieren des Glyzerinwassers benützt man jetzt allgemein, die für den Großbetrieb vorzüglich geeignetsten Filtriervorrichtungen, die Filterpressen. Sie stellen leistungsfähige, im Erfolge vollkommene, in der Handhabung einfache und im Betriebe billige Vorrichtungen dar, um feste Stoffe mittels Durchseihens aus flüssigen Stoffen abzuscheiden, sei es, um erstere möglichst trocken zu gewinnen, oder um die Flüssigkeit zu klären. Sie bestehen aus einer Anzahl flacher, durch ein Gestell vereinigter Kammern, die mit Filtertüchern ausgekleidet sind. Man unterscheidet Kammerpressen, bei denen der rings um die Filterfläche der Platten laufende glatte Dichtungsrand erhaben ist, so daß je zwei zusammenstoßende Platten eine Kammer bilden, und Rahmenpressen, bei denen der Dichtungsrand mit der Fläche eben liegt und die Kammern durch die zwischen je zwei Vollplatten eingeschalteten Hohlrahmen gebildet werden. Im allgemeinen arbeitet man mit beiden Arten von Pressen gleich gut; jede Art hat ihre besondere Vorzüge. In den Kammerpressen fallen die Rückstände beim Auseinanderschichten der Platten von selber heraus oder können doch mit leichter Mühe von den Tüchern abgestrichen werden. Bei den Rahmenpressen werden die Rückstände in den Rahmen aus der Presse herausgehoben. Sie eignen sich daher besonders für solche Stoffe, deren Rückstände feste Kuchen bilden. Bei den Kammerpressen werden die Filtertücher entweder mittels Tuchverschraubungen am Eingangskanal befestigt und abgedichtet oder durch den Eingangskanal hindurchgezogen, während bei den Rahmenpressen die Tücher einfach über die Platten gehängt werden.

Die Filterpressen, die eigentlich keine Pressen, sondern Tuchfilter sind, da in ihnen eine sehr vollständige Filtration, aber keineswegs ein Auspressen bewirkt werden kann, sind bei anderen Fabrikationen schon lange im Gebrauch, so in England seit 1828, wo sie für Needham patentiert wurden. Man benutzte sie namentlich in den Porzellanfabriken zur Trennung des Wassers von dem geschlämmten Kaolin. Die erste Anregung zu der jetzt üblichen Filterpresse gab eine 1862 in London ausgestellte, Needham und Kite patentierte Verbesserung des ursprünglichen Fachfilters, wonach Daněk bald nachher eine speziell für die Zuckerfabrikation ge-

eignete konstruierte. Diese Filterpresse fand eine sehr günstige Aufnahme und wurde sehr bald von verschiedenen Seiten verändert und verbessert. In die Stearin- und Glyzerinfabrikation haben die Filterpressen erst in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts Eingang gefunden.

Die heute gebräuchlichen Filterpressen (Abb. 10) bestehen aus einem System passend geformter Platten, die zwischen zwei starken Kopf- oder Endstücken eingeschaltet und mit Filtertüchern über-

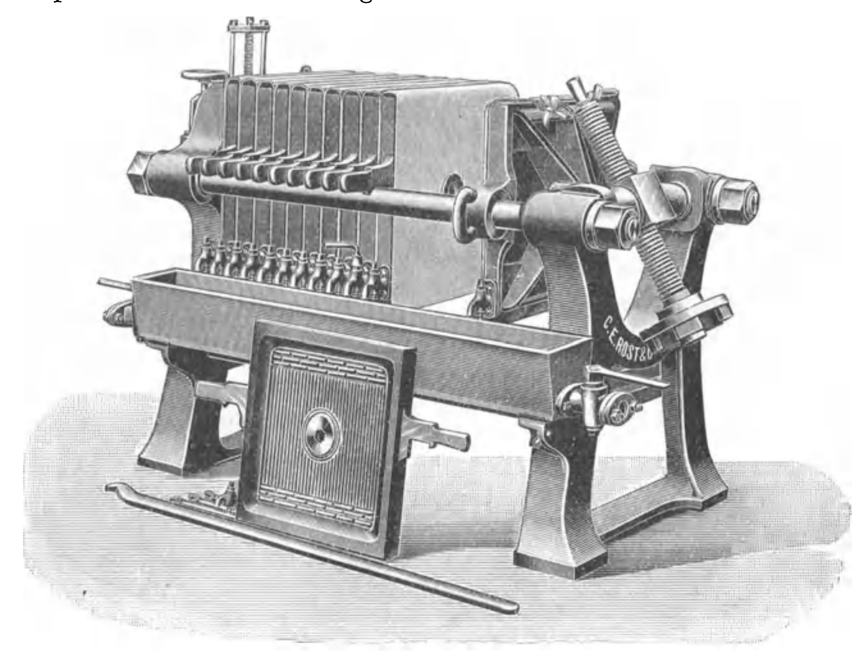


Abb. 10. Filterpresse.

zogen sind. Die Kopfplatte steht fest; die andere ist beweglich und läßt sich, ebenso wie auch die Filterplatten auf zwei kräftigen Tragholmen verschieben. Das ganze System kann mittels einer starken Druckspindel oder einer sonstigen Vorrichtung fest zusammengepreßt werden und bildet durch die eigenartige Konstruktion der Zwischenplatten eine größere Anzahl nebeneinander gereihter, gut abgedichteter, untereinander kommunizierender Räume, bei denen Filtertücher die Abdichtung besorgen. Die zu filtrierende Flüssigkeit strömt durch ein Ventil in das Plattensystem, durchdringt infolge des auf die Flüssigkeit ausgeübten Drucks die Filtertücher, an denen die sonstigen festen oder schleimigen Verunreinigungen hängen bleiben, und die klare Flüssigkeit durch Hähne abläuft.

Bei den Kammerfiltern[1]) (Abb. 11) werden die einzelnen Filterräume $q$ zwischen je zwei Platten durch kastenförmige Vertiefungen

---

[1]) Hefter, I. Bd., S. 600.

der Platten *a* und *b* gebildet. Die durch *h* einströmende Flüssigkeit durchdringt von dem Raume *q* aus die Filtertücher *f* und findet bei den Öffnungen *m* und *i* Gelegenheit zum Austritt. Bei den

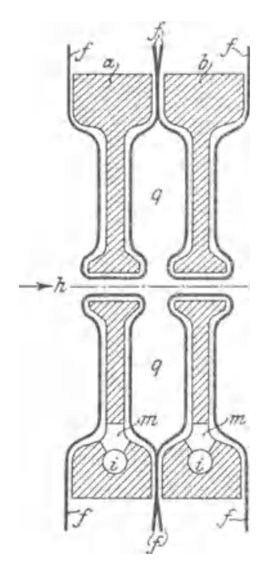



Abb. 11.
Prinzip der Kammerfilterpresse.

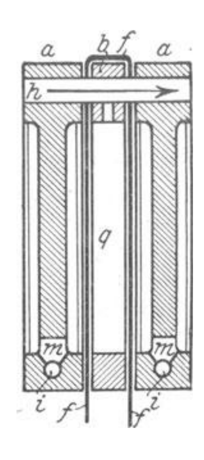



Abb. 12.
Prinzip der Rahmenfilterpresse.

Rahmenfiltern (Abb. 12) kommt die durch *h* zulaufende Flüssigkeit in den durch den Rahmen *b* gebildeten Hohlraum *q*, um von hier nach Durchdringung des Filtertuchs *f* bei *m* und *i* auszutreten. Die

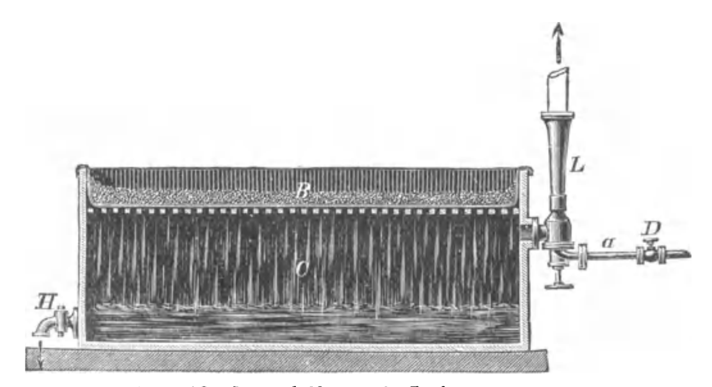



Abb. 13. Nutschfilter mit Luftsaugapparat.

Filtrationsrückstände sammeln sich in der Kammer *q* (Abb. 11) beziehungsweise innerhalb des Hohlraums *q* des Rahmens *b* (Abb. 12).

Die Filterplatten sind, wie die ganzen Filterpressen, meist aus Gußeisen; sind aber Stoffe zu filtrieren, die Eisen angreifen, so ver-

wendet man Material, welches den betreffenden Flüssigkeiten widersteht. Auf diese Art kommt man zu Filterplatten aus Holz, Bronze, Hartblei und zu Eisenplatten, die verzinnt oder mit Hartgummi usw. überzogen sind.

Die den Filterpressen zugeführte Flüssigkeit muß unter einem gewissen Druck stehen, wenn sie die Filtertücher durchdringen soll. Dieser Druck kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Am einfachsten und sichersten ist die Filtration durch Höhendruck. Hierbei liegt der die zu filtrierende Flüssigkeit enthaltende Behälter höher als der Einlauf der Filterpresse.

Bei der Filtration mittels Pumpendruck kann die Flüssigkeit direkt von den Aufnahmegefäßen zu den Filterpressen gedrückt werden. Die Pumpe, welche die Flüssigkeit gegen das Filter drückt, muß eine Druckregulierungsvorrichtung haben, die verhindert, daß der Druck ein bestimmtes Maximum übersteigt, damit nicht der Flüssigkeitsdruck in der Filterpresse eine Höhe erreicht, die das Zerreißen der Filtertücher oder gar einen Bruch der Preßplatten zur Folge hat. Die Filterpressen haben daher in ihrer Druckleitung ein Sicherheitsventil eingeschaltet, welches der überschüssig angepumpten Flüssigkeitsmenge den Austritt gestattet. Letzterer erfolgt gewöhnlich so, daß die Flüssigkeit wieder in das Reservoir oder in das Saugrohr der Pumpe zurücktritt. Die Filtration mittels Kolbenpumpen hat den Nachteil des ruckweisen Arbeitens. Jeder Kolbenstoß macht sich auf jedem einzelnen Filtertuch geltend, und bei diesem stoßweisen Arbeiten entfährt viel leichter Schmutz durch die Poren des Filtertuchs als bei dem gleichbleibenden ruhigen Druck der Filtration durch Höhendruck.

Die Filtration durch pneumatischen Druck arbeitet ebenso gleichmäßig wie die durch Höhenunterschied bewirkte, nur erfordert sie eine kompliziertere Anlage.

**Die Nutschen.** Zum Abscheiden fester Stoffe aus Flüssigkeiten dienen auch vielfach die sogenannten Nutschen, auch Vakuumfilter, Saug- oder Extraktionsfilter genannt. Auch in der Glyzerinfabrikation finden sie häufig Verwendung.

Nutschfilter[1]) werden mit Vakuumanschluß gebaut. Das Vakuum erzeugt ein Körtingscher Luftsaugeapparat, wie er in Abb. 13 zu ersehen ist.

*B* ist der mit dem Filtertuche bekleidete Rost. Wird das Dampfventil *D* geöffnet, so strömt der entweichende Dampf durch *a* nach *L*, wobei er Luft aus dem Raume *C* ansaugt und in diesem Raume eine Luftverdünnung hervorruft. Das Filtrat sammelt sich in *C* und wird durch den Hahn *H* gelegentlich daraus entnommen.

**Die Ausbeute an Glyzerin und Fettsäuren.** Zur Berechnung von 28grädigem Rohglyzerin aus den Autoklavenwässern hat E. Benz[2]) folgende Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Hefter I, S. 609. [2]) Ubbelohde-Goldschmidt, Bd. III, S. 32.

| kg | 1° | 1,5° | 2° | 2,5° | 3° | 3,5° | 4° | 4,5° | 5° | 5,5° | 6° Bé |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0,35 | 0,53 | 0,71 | 0,89 | 1,07 | 1,25 | 1,42 | 1,60 | 1,78 | 1,96 | 2,14 |
| 20 | 0,70 | 1,06 | 1,42 | 1,78 | 2,14 | 2,50 | 2,85 | 3,20 | 3,56 | 3,02 | 4,28 |
| 30 | 1,05 | 1,58 | 2,13 | 2,67 | 3,21 | 3,75 | 4,26 | 4,80 | 5,34 | 5,88 | 6,42 |
| 40 | 1,40 | 2,12 | 2,84 | 3,56 | 4,28 | 5,00 | 5,68 | 6,40 | 7,12 | 7,84 | 8,56 |
| 50 | 1,75 | 2,65 | 3,55 | 4,45 | 5,37 | 6,25 | 7,10 | 8,00 | 8,90 | 9,80 | 10,7 |
| 60 | 2,10 | 3,18 | 4,26 | 5,34 | 6,42 | 7,50 | 8,52 | 9,60 | 10,6 | 11,7 | 12,8 |
| 70 | 2,45 | 3,71 | 4,97 | 6,23 | 7,49 | 8,75 | 9,94 | 11,2 | 12,4 | 13,7 | 14,9 |
| 80 | 2,80 | 4,24 | 5,68 | 7,12 | 8,56 | 10,0 | 11,3 | 12,8 | 14,2 | 15,6 | 17,1 |
| 90 | 3,15 | 4,77 | 6,39 | 8,01 | 9,63 | 11,2 | 12,7 | 14,4 | 16,0 | 17,6 | 19,2 |
| 100 | 3,50 | 5,30 | 7,10 | 8,90 | 10,7 | 12,5 | 14,2 | 16,0 | 17,8 | 19,6 | 21,4 |
| 1100 | 38,5 | 58,3 | 78,1 | 97,9 | 117,7 | 137,5 | 156,2 | 176,0 | 195,8 | 215,6 | 235,4 |
| 1200 | 42,0 | 63,6 | 85,2 | 106,8 | 128,4 | 150,0 | 170,4 | 192,0 | 213,6 | 235,2 | 256,8 |
| 1300 | 45,5 | 68,9 | 92,3 | 115,7 | 139,1 | 162,5 | 184,6 | 208,0 | 231,4 | 254,8 | 278,2 |
| 1400 | 49,0 | 74,2 | 99,4 | 124,6 | 149,8 | 175,0 | 198,8 | 224,0 | 249,2 | 274,4 | 299,6 |
| 1500 | 52,5 | 79,5 | 106,5 | 133,5 | 160,5 | 187,5 | 213,0 | 240,0 | 267,0 | 294,0 | 321,0 |
| 1600 | 56,0 | 84,8 | 113,6 | 142,4 | 171,2 | 200,0 | 227,2 | 256,0 | 284,8 | 313,6 | 342,4 |
| 1700 | 59,5 | 90,1 | 120,7 | 151,3 | 181,9 | 212,5 | 241,4 | 272,0 | 302,6 | 333,2 | 363,8 |
| 1800 | 63,0 | 95,4 | 127,8 | 160,2 | 192,6 | 225,0 | 255,6 | 288,0 | 320,4 | 352,8 | 385,2 |
| 1900 | 65,5 | 100,7 | 134,9 | 169,1 | 203,3 | 237,5 | 269,8 | 304,0 | 338,2 | 372,4 | 406,6 |

Die Ausbeute an Fettsäuren und Glyzerin ist bei den verschiedenen Fetten sehr verschieden. Neutralfette, die viel niedere Fettsäuren enthalten, also eine hohe Verseifungszahl haben, wie Kokosöl und Palmkernöl, geben daher eine höhere Ausbeute an Glyzerin und weniger Fettsäuren als Fette mit geringerem Gehalt an niederen Fettsäureglyzeriden. Die theoretisch berechneten Ausbeuten werden natürlich in Wirklichkeit nie erreicht, bei den Fettsäuren nicht wegen der unvermeidlichen Verluste, die sich bei den einzelnen Operationen ergeben, und beim Glyzerin nicht, einmal, weil die Spaltung niemals restlos durchgeführt wird, sodann aber auch, weil beim Konzentrieren des Glyzerinwassers kleine Verluste unvermeidlich sind und in den Fettsäuren ein Teil des Glyzerins als Mono- und Diglyzeride zurückgehalten wird. Marazza[1]) gibt die Resultate an, die eine italienische Fabrik beim Verseifen von 3260 t Fett in einem kugelförmigen Apparat von Droux mit Kalk als Spaltmittel im Laufe eines Jahres erzielt hat:

| Rohmaterial Art | Menge in kg | Ausbeute an Fettsäuren | | Ausbeute an Glyzerin | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | in % | Menge | in % | Menge |
| Talg verschiedener Herkunft | 2 500 000 | 93 | 2 325 000 | 10 | 250 000 |
| Preßtalg . . . . . . . . . . | 650 000 | 94 | 611 000 | 10,6 | 68 900 |
| Palmöl . . . . . . . . . . . | 25 000 | 90 | 22 500 | 8,3 | 2 075 |
| Kokosöl . . . . . . . . . . | 25 000 | 93 | 23 250 | 12 | 3 000 |
| Mowrahbutter . . . . . . . . | 40 000 | 94 | 37 600 | 7,5 | 3 000 |
| Sulfuröl . . . . . . . . . . | 7 000 | 90 | 6 300 | 5 | 350 |
| Knochenfett . . . . . . . . | 13 000 | 88 | 11 440 | 5,2 | 676 |
| | 3 260 000 | 93,16 | 3 037 090 | 10,06 | 328 001 |

[1]) Mangold, Die Stearinindustrie, S. 129.

Es wurden erzeugt:

| | | |
|---|---|---|
| Glyzerin . . . . . . . . . . . | kg | 328001,— |
| Stearin 56,25 % der Fettsäuren | „ | 1708363,125 |
| Olein 43,75 „ „ „ | „ | 1328726,875 |
| Gesamtproduktion | kg | 3365091,000 |

Die Gesamtproduktion von 3365091 kg entspricht 103,22 % des Rohmaterials. 100 kg Rohmaterial ergeben:

| | | |
|---|---|---|
| Glyzerin | kg | 10,060 |
| Stearin | „ | 52,403 |
| Olein | „ | 40,757 |
| | kg | 103,220. |

Die verhältnismäßig schöne Glyzerinproduktion aus obigem Material ist wohl nur erklärlich, wenn der Talg eine geringe Säurezahl besitzt. Die hohe Stearinausbeute ist auf die Verarbeitung von Talg und Preßtalg, sowie auch darauf zurückzuführen, daß das Olein einer künstlichen Kühlung und Filtration unterworfen wurde.

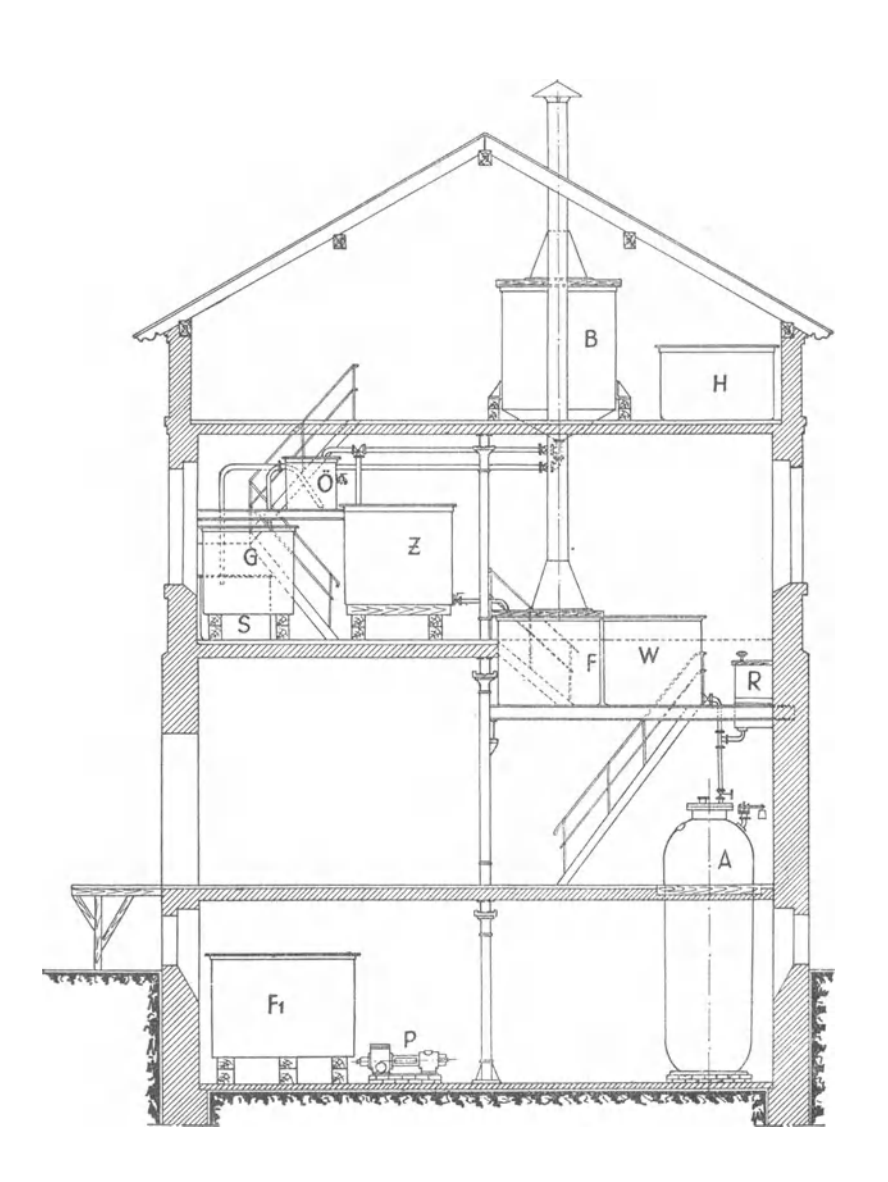
Der Zuwachs von 3,22 % ist auf die bei der Fettspaltung erfolgende Wasseraufnahme zurückzuführen, der bei den Glyzeriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure über 6 % beträgt, der aber infolge der Glyzerin- und Fettverluste bei der Verarbeitung und wegen des in Fetten stets enthaltenen Schmutzes nie voll zu erzielen ist.

Aus Preßtalg, dem Rückstand von der Margarinefabrikation, erhält man bei der Verseifung im Autoklaven mit 3 % Kalk:

| | |
|---|---|
| Stearin . . . | 66,0 % |
| klares Olein | 28,0 „ |
| Glyzerin . . | 10,6 „ |
| | 104,6 % des verarbeiteten Preßtalgs. |

Schema zur Übersicht über die Rohglyzeringewinnung beim Autoklavenprozeß.




B
H
Ö
G
Z
S
F
W
R
A
F1
P

*A* bezeichnet. Nach beendeter Spaltung wird der Autoklaveninhalt in das Ausblasereservoir *B* entleert. Das Glyzerinwasser wird durch den Ölseparator *Ö* nach dem Behälter *G* und die Fettsäure nach dem Zersetzungsbehälter *Z* abgeleitet. In letzterem werden die Metallseifen durch Zugabe verdünnter Säure wieder zersetzt, also die Fettsäuren zur Ausscheidung gebracht. Das Säurewasser wird nach dem Behälter *S*, die reine Fettsäure nach dem Fettsäurereservoir *F* abgelassen, wo sie über Wasser mehrmals aufgekocht wird. Hiernach läuft die Fettsäure entweder direkt nach den Siedekesseln ab oder wird in Fässer bzw. Vorratsbehälter abgelassen. Als Nebenapparatur sind zu nennen der Öl- bzw. Fettvorratsbehälter *F* 1, die Ölpumpe *P* und der Kondens- bzw. Regenwasserbehälter *H*.

## b) Die saure Verseifung.

Die saure Verseifung oder die Azidifikation der Fette wird in der Weise durchgeführt, daß man getrocknete Fette auf 120° C erhitzt, mit 4 bis 6 Proz. Schwefelsäure von 66° Bé kurze Zeit innig vermischt, verrührt und darnach mit Wasser abkocht, wobei sich die freiwerdenden Fettsäuren auf dem Wasser abscheiden, während Glyzerin und Schwefelsäure im letzteren sich lösen. Da die erhaltenen Fettsäuren durch die aus der Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf die Fette entstehenden Verkohlungs-Produkte verunreinigt und dunkel gefärbt sind, müssen sie durch Destillation mit überhitztem Wasserdampfe gereinigt werden.

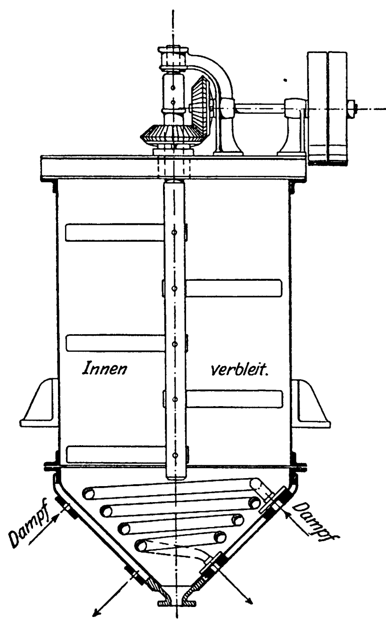


Abb. 15. Azidifikationsapparat von Dr. B. Lach.

Die Azidifizierung wird in gußeisernen oder in verbleiten Eisengefäßen durchgeführt. Ein bekannter Apparat für diesen Zweck ist der von Béla Lach (Abb. 15).[1])

Er besteht aus einem verbleiten Eisenkessel mit Spitzboden, dessen Bodenteil mit einem Dampfmantel umgeben ist. Im Kessel befindet sich eine heizbare geschlossene Hartbleischlange und ein verbleites hängendes Rührwerk. Die Zuführung der Schwefelsäure geschieht durch eine kleine Bleischlange mit nach abwärts gerichteten kleinen Löchern, die unter dem Deckel des Agitators angebracht ist.

---

[1]) B. Lach, Die Stearinfabrikation, Halle a. S. 1908, Seite 67.

Der Boden des Azidifikationsgefäßes ist mit einem Ablaufstutzen und Vierweghahn versehen, der einerseits Verbindung mit dem Luftkompressor und Ablauf für die Fettsäure gewährt, anderseits auch den Teer (Goudron) entfernen läßt.

Zur Azidifizierung ist es notwendig, das Fett tunlichst rein und wasserfrei zu verwenden. Rein soll es schon aus dem Grunde zur Säuerung kommen, um möglichst hochgespaltene Fettsäure zu erhalten. Je größer die Verunreinigungen, desto größer die Teerbildung, die ja auf Kosten des Fettes erfolgt. Die Durchführung einer solchen Vorreinigung geschieht mit Schwefelsäure in verbleiten Eisenkästen mit indirekter verbleiter Heizschlange und Rührwerk oder Gebläse oder besser im Spitzkessel, wie auf S. 60 beschrieben. Man läßt 1 bis 2 Stunden aufkochen und dann vom Säurewasser absitzen. Das vom gereinigten Öl abgesetzte saure Wasser wird abgezogen und das Öl mit Wasser einmal aufgekocht, ausgewaschen.

Um es wasserfrei zum Azidifizieren zu bekommen, wird es auf 115 bis 118° C erhitzt, welche Temperatur zur Azidifizierung erforderlich ist. Dazu kommt das Fett in verbleite Eisenkästen, die mit geschlossenen Heizschlangen versehen sind. Während der Erhitzung des Fettes auf obige Temperatur bildet sich auf der Oberfläche desselben ein Schaum, und erst wenn dieser verschwindet, hat man die Sicherheit, daß kein Wasser mehr im Fett vorhanden ist. Wasserfrei muß es sein, um das Spaltvermögen der später zugesetzten Schwefelsäure nicht durch Verwässerung zu verringern.

**Azidifizieren.** Das vollkommen getrocknete Fett läßt man bei einer Temperatur von 110 bis 120° C in den Azidifizierungsapparat und läßt dann unter stetem Rühren die Schwefelsäure zufließen. Béla Lach verwendet Druckluft und Rührwerk. Durch Benutzung eines Luftgebläses erreicht man eine größere Ausbeute an festen Fettsäuren, doch zugleich eine Minderausbeute an Gesamtfettsäuren. Nach dem Schwefelsäurezusatz wird gewöhnlich noch 10 bis 15 Minuten weitergerührt. Das Fett färbt sich nach dem Einbringen der Schwefelsäure zuerst violett, hierauf braun, danach schwarzbraun und schließlich schwarz. Durch einen Probehahn nimmt man wiederholt Proben und beobachtet nicht nur die Färbung, sondern auch die kristallinische Beschaffenheit der Fettmasse. Sobald die auf eine Glasplatte aufgetragenen Proben gut kristallisieren, ist es ein Zeichen, daß sich der Spaltungsprozeß vollzogen hat und der Entleerungshahn kann geöffnet werden, damit die Masse in das schon vorher mit Wasser gefüllte Zersetzungsgefäß läuft. Letzteres besteht aus einem verbleiten Holzbottich oder verbleiten Eisengefäß und ist mit Dampfschlange versehen. Hier hinein gibt man zuerst eine hinreichende Menge Wasser, läßt dann die Reaktionsmasse zufließen und bringt sie durch Öffnen des an der Dampfschlange befindlichen Ventils zum Kochen, das man 6 bis 7 Stunden fortsetzt oder noch länger, bis die anfängliche Emulsion vollständig verschwunden ist. Die Fettsäure schwimmt

oben auf, während Glyzerin und Schwefelsäure in Wasser gelöst sind. Der Säureteer, auch Säureasphalt genannt, eine schwarze zähe Masse, wird getrennt, wieder mit Wasser versetzt und durch Aufkochen entsäuert, wobei sich der größte Anteil an Fettsäure vom Asphalt abscheidet und an der Oberfläche des Kochgefäßes abgeschöpft werden kann.

Zuweilen läßt man die Reaktionsmasse vor der Zersetzung mit Wasser $^1/_2$ bis 1 Stunde ruhen, wobei sich die größte Menge Säureteer im Azidifikationsgefäß absetzt und schon vor dem Abkochen der Reaktionsmasse dieser entzogen werden kann.

Sowohl beim „Schwefeln" (Azidifizieren) wie beim „Abkochen" (Zersetzen der Reaktionsmasse in Fettsäure und Glyzerin) entstehende schwefelige Säure wird durch Verbindung mit dem Kamine, sei es direkt oder durch einen Ventilator, vom Arbeitsorte abgezogen. Zu diesem Zwecke ist das Azidifikationsgefäß verschlossen, wie auch der verbleite Zersetzbottich mit Deckel und Abzugrohr versehen sein muß.

Die von der Schwefelsäure abgekochte Fettsäure wird vom Wasser absitzen gelassen, abgezogen und in einem zweiten Behälter mit frischem Wasser nochmal aufgekocht, bis diese säurefrei geworden. Das erste Wasser, vom Zersetzen der Azidifikationsmasse, wird auf Glyzerin verarbeitet.

Es enthält neben Glyzerin die zur Spaltung verwendete Schwefelsäure. Da zur schwefelsauren Spaltung die Fette meist nur oberflächlich gereinigt kommen, so gehen diese Verunreinigungen, besonders Proteinstoffe, von der Schwefelsäure zerstört, gelöst in das Glyzerinwasser über, so daß dieses einen hohen Gehalt an organischen und unorganischen Fremdstoffen besitzt. Vorerst wird mit Kalk die freie Säure gebunden, von dem ausgeschiedenen Gips gefiltert. Im Filtrate werden mit schwefelsaurer Tonerde in der Kochhitze Eiweißstoffe gefällt, wieder gefiltert und der allfällige Überschuß an Tonerde durch Zugabe kleinerer Mengen Kalkmilch ausgeschieden. Das Filtrat stellt eine stark verdünnte Glyzerinlösung vor, die jetzt zur Verdampfung kommt. Das Eindampfen erfolgt in der gleichen Weise, wie es beim Eindampfen des Glyzerinwassers von der Autoklavenverseifung beschrieben ist. Daraus erhaltenes Rohglyzerin ist meist braun, läßt sich für Raffinationszwecke nicht verwenden, kann also nur durch Destillation veredelt werden, welcher Destillationszwang dem Azidifikationsrohglyzerin den Namen „Destillationsrohglyzerin" einbrachte.

Bei der Bestimmung des Spaltungsgrades von mit konzentrierter Schwefelsäure zerlegten Fettsäuren ist auf deren Gehalt an Laktonen Rücksicht zu nehmen, denen eine scheinbare Ätherzahl zukommt, die nicht verschwindet, auch wenn diese Fettsäuren verseift und mit Schwefelsäure wieder zerlegt werden. Man nennt diese scheinbare Ätherzahl deswegen auch „konstante Ätherzahl". Sie muß bei Bestimmung des Spalteffektes mit zur Säurezahl geschlagen werden.

## c) Das Twitchell-Spalt-Verfahren.

Die Fettspaltung unter gewöhnlichem Druck mit aromatischen Sulfofettsäuren, gewöhnlich nach ihrem Erfinder, Ernst Twitchell in Philadelphia, als das Twitchellverfahren[1]) bezeichnet, ist als eine glückliche Modifikation der Schwefelsäurespaltung anzusehen. Während aber bei dieser die Sulfofettsäuren, die durch ihre emulgierende Wirkung die Spaltung herbeiführen, in dem zu spaltenden Fett erst gebildet werden, benutzte Twitchell diese Sulfosäuren in gebrauchsfertiger und haltbarer Form als „Reaktiv", mit dem er gleichzeitig Emulsion und Spaltung erzielte. Dieses Reaktiv, eine Naphthalinstearinsulfosäure, wird erhalten, indem man Ölsäure (Handelsolein) mit Naphthalin im Verhältnis der Molekulargewichte mischt und das Gemisch der Sulfurierung mit konzentrierter Schwefelsäure unterwirft. Die überschüssige Schwefelsäure wird nach Beendigung der Reaktion mit Wasser ausgewaschen, wobei sich das Reaktionsprodukt als ein in der Kälte gelatinierendes Öl auf dem sauren Wasser als Flüssigkeit abscheidet. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen aus Ölsäure und Schwefelsäure allein erhältlichen Sulfosäuren ist die Naphthalinsulfosäure bei der für die Spaltung notwendigen Temperatur von 100° C beständig. Ferner ist sie sowohl im Wasser als auch in Fetten und Fettsäuren leicht löslich und daher besonders geeignet, die Emulsion dieser beiden Stoffe zu bewirken, durch welche eine vergrößerte Angriffsfläche für die Spaltwirkung des Wasserdampfes geschaffen wird.

Twitchell selbst beschreibt die Herstellung seines Spalters wie folgt: „Zur Herstellung des Reaktivs mischt man Fettsäure, beispielsweise Handelsölsäure, mit irgendeinem Glied der aromatischen Reihe, wie z. B. Benzol, Phenol, Naphthalin usw., in ihren Molekulargewichten etwa entsprechenden Mengen, da dieses Verhältnis die besten Resultate ergibt. Hierauf wird das Gemisch mit Schwefelsäure behandelt und stehen gelassen, bis sich die Reaktion vollzogen hat. Dann wird zum Auswaschen der überschüssigen Schwefelsäure Wasser zugegeben, worauf die gebildete Verbindung sich als klares Öl an der Oberfläche der Säure abscheidet und zur Weiterverwendung leicht entfernt werden kann."

Die praktische Ausführung des Twitchellverfahrens zerfällt in zwei Teile, eine Vorreinigung, die — zur Verhinderung einer Dunkelfärbung des Spaltproduktes — die möglichst vollständige Entfernung aller Schleim- und Eiweißstoffe aus dem zur Verarbeitung kommenden Fett bezweckt, und den eigentlichen Spaltungsprozeß, der wieder aus zwei Kochungen besteht.

**Vorreinigung der Fette.** Noch mehr als bei der Autoklaven- und sauren Verseifung ist es bei dem Twitchellverfahren notwendig, daß die Fette von den anhaftenden Schleim- und Eiweißstoffen gereinigt werden. Man bringt das zu reinigende Fett in einen mit Blei ausgekleideten

[1]) D. R. P. Nr. 114491.

Behälter aus Holz oder Eisen, der mit Rührgebläse und Dampfschlange aus Blei versehen ist, und unterwirft es hier einer Waschung mit Schwefelsäure von 60° Bé. nachdem es vorher mit direktem Dampf auf eine durch seinen Charakter bestimmte Temperatur, die sich aus nachstehender Tabelle ergibt, erhitzt wurde. Dann wird das Rührgebläse angestellt und die Schwefelsäure in dünnem Strahl zufließen gelassen. Die Menge der zu verwendenden Schwefelsäure, sowie die Dauer der Waschung ist ebenfalls aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

| | Temp. des Fettes bei Beginn der Waschung | Zusatz von Schwefelsäure | Dauer der Waschung | Bé-Grade des abgesetzten Säurewassers |
|---|---|---|---|---|
| Leinöl . . . . . . . | 50° C | $2^1/_2$% | 1 Stunde | 15 |
| Kottonöl . . . . . . | 50 „ | 2 „ | „ | 20 |
| Palmkern- u. Kokosöl | 50 „ | $1^1/_2$ „ | „ | 15 |
| Talg . . . . . . . . | 55 „ | $1^1/_4$ „ | „ | 10 |
| Abfallfett . . . . . . | 50 „ | $1^1/_4$ „ | „ | 10 |
| Sesamöl . . . . . . | 30 „ | $1^1/_2$ „ | „ | 15 |
| Erdnußöl . . . . . . | 30 „ | $1^1/_2$ „ | „ | 15 |

Unbedingt ist darauf zu achten, daß die zur Verwendung kommende Schwefelsäure nicht stärker als 60° Bé ist, da sie sonst das Fett bräunt, während eine 60grädige Säure die Fette nicht nachteilig beeinflußt, wenn direkter Dampf verwendet wird. Ferner ist zu beachten, daß das abzulassende Säurewasser nicht schwächer ist, als in vorstehender Tabelle angegeben, da sonst die Reinigung nicht tiefgehend genug ist, die Fette bei der eigentlichen Spaltoperation schwer zu spalten sind und die resultierende Fettsäure dunkelfarbig ausfällt. „Im allgemeinen besteht keine Schwierigkeit, das Säurewasser in der richtigen Stärke zu erhalten, wenn man sich an obige Weisung hält. Wenn das Fett bei Beginn der Dampfzufuhr zu kalt oder der Dampf zu naß ist, so kann es vorkommen, daß das Säurewasser zu schwach ausfällt. Man kann sich in diesem Falle beim nächsten Male dadurch helfen, daß man das Fett mit Dampf erwärmt, das Kondenswasser absetzen läßt, abzieht und dann erst mit der Vorreinigung beginnt“ (Benz).

Erforderlich sind für die Twitchellspaltung außer dem Vorreinigungsbehälter ein Spaltbottich, zwei Glyzerinwasserbehälter und ein Fettabscheider.

**Die Spaltung.** Zur Ausführung der Spaltung läßt man das Fett aus dem Vorreinigungsgefäß in den Spaltbottich laufen und setzt zunächst 20 bis 25% Kondenswasser zu, das zuvor mit 0,1% Schwefelsäure vermischt wurde. Ob diese Wassermenge die richtige ist, kommt ganz auf die Anlage an. Nach beendigter Spaltung soll nämlich das Glyzerinwasser I 55 bis 60% vom Gewicht des verarbeiteten Fettes betragen. Je nach der mehr oder weniger guten Isolation der Leitungen und des Spaltbottichs, der herrschenden Außentemperatur, der Entfernung vom Dampfkessel und der Spannung

des Dampfes bekommt man verschiedene Mengen Kondenswasser in den Spaltbottich. Es ist also Sache der einzelnen Betriebe, auszuprobieren, welche Wassermengen zu verwenden sind. Später verwendet man zur ersten Kochung das Glyzerinwasser II.

Was die Menge des zuzusetzenden Wassers betrifft, so ist davon auszugehen, daß sich jede Fettspaltung nur bei Anwesenheit der genügenden Menge Wasser vollzieht. Bei zu wenig Wasser arbeitet die Spaltung langsam, oder es tritt die umgekehrte Reaktion ein, d. h. es erfolgt die Wiederanlagerung von Glyzerin an Fettsäure. Als Regel kann man annehmen, daß die Glyzerinlösung am Ende der ersten Kochung nicht mehr als 5° Bé bei 15° C wiegt. Zu diesem Zeitpunkt besteht das ganze vorhandene Wasser aus dem ursprünglichen Zusatz und dem Zuwachs durch die teilweise Kondensation des gebrauchten Dampfes. Auch ist der Unterschied in der Glyzerinausbeute der verschiedenen Öle und Fette zu berücksichtigen. Wenn man z. B. mit Kokosöl arbeitet, das ungefähr 13 bis 14% Glyzerin besitzt, so ist zu Anfang mehr Wasser erforderlich, als wenn man Baumwollsaatöl verarbeitet, das ungefähr nur 10% Glyzerin hat. Für Öle und Fette wie Talg dürften 40 bis 45% Wasser bei der ersten und 15% bei der zweiten Kochung das richtige Verhältnis sein, für Kokos- und Palmkernöl dagegen 50 bis 55% bei der ersten und 15% bei der zweiten Kochung. Sobald Fett, Wasser und Schwefelsäure sich im Bottich befinden, stellt man den Dampf voll an und bringt das Ganze zu lebhaftem Sieden. Jetzt setzt man das zuvor in der drei- bis vierfachen Menge Kondenswasser gelöste Spaltmittel zu. Die Menge des anzuwendenden Reaktivs richtet sich nach der Natur des zu verarbeitenden Fettes, ob es mehr oder weniger leicht verseifbar ist, nach seinem Gehalt an freien Fettsäuren und nach dem bei seiner Vorreinigung erzielten Effekt, sowie nach der Höhe des Spaltungsgrades, der erreicht werden soll. Fette, die bis zu 10% freie Fettsäuren enthalten und bis auf 90 bis 95% gespalten werden sollen, erfordern, vorausgesetzt, daß sie gut vorgereinigt sind, ungefähr 0,5% Reaktiv. Für das schwer zu spaltende Baumwollsaatöl und Maisöl sind 0,6% zu nehmen. Abfallfette und sonstige Öle mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren brauchen, da die spaltungshindernden Schmutzteile meist nur unvollkommen ausgewaschen werden können, 3/4 bis 1 1/2%, ja, bei ganz unreinen Fetten sind bis 3% notwendig. Die Zugabe des Reaktivs erfolgt durch den Einfülltrichter im Deckel des Spaltgefäßes.

Ist das Reaktiv im Spaltbottich, so wird der Dampf durch das Reduzierventil geleitet, da er jetzt nur noch 1/3 Atm. Überdruck zu haben braucht, um das Ganze in leichter Wallung zu erhalten. Die Spaltung beginnt sofort und steigt schon in den ersten Stunden ziemlich hoch. Schon nach drei Stunden kann man in einer dem Bottich entnommenen Probe eine Zunahme von 20 bis 30% freier Fettsäure feststellen. Nachdem ein Spaltungsgrad von 80 bis 85% erreicht ist, das ist meist nach 25 bis 30 Stunden, kann die erste Kochung beendigt werden. Der Dampf wird abgestellt und der

Bottichinhalt der Ruhe überlassen, wobei man dafür Sorge zu tragen hat, daß das heiße Fett nicht mit der Luft in Berührung kommt, da sonst zu dunkle Fettsäuren entstehen würden. Das Abhalten der Luft erreicht man in der Weise, daß man durch eine besondere Dampfleitung einen schwachen Dampfstrom über die Oberfläche streichen läßt. Häufig ist über der Reaktionsmasse ein kleiner Dampfhahn angebracht, den man zu obigem Zwecke öffnet.

Nach einstündiger Ruhe wird das im Spaltbottich abgesetzte Glyzerinwasser I, das bei normalem Verlauf eine Stärke von $5^0$ Bé hat, in einen zweiten Bottich abgelassen, um gereinigt zu werden. Sollte eine glatte Trennung der Schichten im Spaltbottich nicht erfolgt sein, so genügt der Zusatz von wenig Schwefelsäure und kurzes Aufwallen, um die gewünschte Trennung zu erreichen. Das aus dem Spaltbottich abgelassene Glyzerinwasser geht durch den Fettfänger, um so etwa mitgerissene Fettsäuren aufzufangen.

Nachdem das Glyzerinwasser aus dem Spaltbottich entfernt ist, wird zur Fettsäure nochmals Kondenswasser gegeben, und zwar dieselbe Menge, die man für die erste Operation ausprobiert hatte, wonach noch 10 bis 12 Stunden gekocht wird. Während des Kochens wird der Dampf, der über die Oberfläche streicht, wieder abgestellt.

Zweite Kochung. Die Zerlegung der Gesamtoperation bei der Twitchellspaltung in eine erste Kochung und in eine zweite Kochung hat einen doppelten Zweck, der sich aus folgenden Tatsachen ergibt. Nach einer größeren Dauer ist das im Anfang zugesetzte und während der Spaltung gebildete Wasser so mit Glyzerin angereichert, daß weiteres davon in starker Verdünnung gewissermaßen „hängen" bleibt. Dieses Glyzerin könnte man allerdings durch Auswaschen der Fettsäure gewinnen. Es „hängen" in letzterer aber auch noch Spuren vom Spaltmittel, genügend, um einen etwa 10 proz. Fortschritt der Spaltung zu bewirken, welcher besonders schnell durchgeführt werden kann, wenn dem Bottich nach Abziehen des ersten Glyzerinwassers neues Wasser zugeführt wird. Durch die Trennung der Operation in zwei Teile wird also einmal Gewinnung des gesamten abgespaltenen Glyzerins und ferner Ausnutzung des gesamten Spaltmittels bezweckt und erreicht. Das bei der zweiten Kochung erhaltene Glyzerinwasser, das man durch Ruhe absetzen läßt und abzieht, ist ungefähr $1^0$ Bé stark ($5\,^0/_0$ Glyzerin enthaltend) und wird in besonderen Behältern aufbewahrt, um bei der nächsten Charge an Stelle von frischem Wasser zum Ansatz benützt zu werden.

Durch Anwendung von mehr Reaktiv und Verlängerung der Spaltungsdauer kann in zwei Kochungen eine Fettsäure mit nur 2 bis $3\,^0/_0$ Neutralfett erhalten werden.

Die hergestellten Fettsäuren müssen von den letzten Spuren anhaftender Schwefelsäure (Sulfosäuren) befreit werden, da sonst bei ihrem Lagern ein Nachdunkeln eintritt. Man entfernt die Säure durch ein viertelstündiges Kochen mit einer Aufschlämmung von Bariumkarbonat ($BaCO_3$), wovon 0,05 bis $0{,}08\,^0/_0$ vom Fettansatz verwendet werden. Gewöhnlich besorgt man dieses Abstumpfen vor

Beendigung der zweiten Kochung, kocht also nicht zum dritten Male auf, um die Schwefelsäure zu entfernen. Die Prüfung auf vollständige Abstumpfung der Schwefelsäure geschieht durch Methylorange, welches nicht mehr gerötet werden darf.

Gebr. Sudfeldt & Co. geben für die wichtigsten Öle und Fette folgende Spaltungsvorschriften:

| | Zusatz von Schwefelsäure (60° Bé) 2. Kochung % | Reaktivzusatz % | Zusatz von 60° Bé Schwefelsäure nach 5 Std. % | nach 10 Std. % |
|---|---|---|---|---|
| Talg . . . . . . . . | 0,1 | 0,4 bis 0,5 | 0,15 | 0,15 |
| Kokos- u. Palmkernöl | 0,15 | 0,5 | — | — |
| Kottonöl . . . . . . | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |
| Sesamöl . . . . . . | 0,1 | 0,5 | 0,15 | 0,15 |
| Erdnußöl . . . . . . | 0,1 | 0,5 | 0,15 | 0,15 |
| Abfallfett . . . . . . | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |

Am Schluß der ersten Kochung soll das Mengenverhältnis der Fettsäure zum Glyzerinwasser wie 100 : 65 sein. Man kann das leicht kontrollieren, indem man von der Masse in einen Glaszylinder laufen läßt und nach Absetzen des Glyzerinwassers mißt. Vor Entnahme dieser Probe muß aber durch kurze Zeit etwas mehr Dampf durch die Masse geführt werden, damit die Emulsion gleichmäßig wird; beim gewöhnlichen Wallen ist im Bottich meist unten mehr Wasser als oben.

Die nachstehende, auf Grund praktischer Versuche von Oskar Steiner[1]) verfertigte Zusammenstellung gibt ein Bild von der Spaltung in den verschiedenen Zeitabschnitten:

| Name des Fettes | Freie Fettsäuren % | Reaktiv % | Gehalt an freien Fettsäuren in Prozenten nach Stunden 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | Schluß der Spaltung nach Stunden | Gehalt an freien Fettsäuren % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Talg I . . . . . . . | 2,6 | 0,5 | 31 | — | — | — | 80 | — | — | — | 47 | 98 |
| „ II . . . . . . . | 11,1 | 0,75 | — | — | — | — | 89 | — | — | — | 48 | 98,6 |
| „ III . . . . . . . | 17,0 | 0,5 | 50 | — | — | 81 | 85 | — | — | — | 47 | 91 |
| „ IV . . . . . . . | 31 | 0,75 | — | — | — | — | 85 | — | — | — | 46 | 91,3 |
| Tran {½ Wal- ½ Dorsch- . . . | 15,5 | 0,55 | 49,5 | 64 | 70 | 74,5 | 79 | 84,5 | 87 | — | 41 | 90,5 |
| Kokosöl, Ceylon . . . | 6,75 | 0,5 | 32 | — | — | 79 | — | 88 | — | — | 46 | 95 |
| Palmkernöl . . . . . . | 6,8 | 0,5 | 49 | 63 | 75 | 79 | 82 | 83 | 86 | 89 | 46,5 | 93,3 |
| Kottonöl, amerik. . . . | Spur | 0,6 | 33 | — | — | 77 | 83 | 86 | — | — | 45 | 93 |
| „ engl. . . . . | 0,5 | 0,5 | 23 | 44 | — | 67 | — | 76 | 80 | — | 44 | 90 |
| Leinöl . . . . . . . . | 1,4 | 0,5 | 36 | 52 | 68 | 76 | 79 | 81 | 85 | 90,4 | 42 | 92,4 |
| Sulfuröl (Probespaltung) | 46 | 1,2 | 70 | — | — | — | — | 83 | — | — | 42 | 89,8 |

[1]) Hefter, Technologie der Fette und Öle, Bd. 3, S. 687, Berlin 1908.

Ferner gibt C. Hajek[1]) folgenden Beitrag zur Spaltung der Fette nach dem Twitchellverfahren:

| Fettspaltung | | Talg, vegetabilisch | Talg, animalisch | | | | Schweinefett | Tran | Leinöl | Hederichöl | Kernöl | Mowrahöl | Kottonöl | Arachidöl | Sulfuröl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Freie Fettsäuren . | | 46,0 | 3,0 | 5,5 | 10,0 | 18,0 | 25,0 | 20,0 | 10,0 | 10,0 | 7,0 | 2,0 | 18,0 | 22,0 | 50,0 |
| Freie Fettsäuren nach Stunden . | 3 | 69,0 | 26,0 | — | 17,0 | 44,0 | 40,0 | 36,0 | 37,0 | 30,0 | 37,0 | 33,0 | 23,0 | 37,0 | 65,0 |
| " | 6 | 78,0 | 51,0 | — | 43,0 | 60,0 | 58,0 | 50,0 | 49,0 | 45,0 | 47,0 | 42,0 | 28,0 | 50,0 | 77,0 |
| " | 9 | 84,0 | 66,0 | — | 62,0 | 71,0 | 60,0 | 61,0 | 60,0 | 61,0 | 57,0 | 51,0 | 32,0 | 61,5 | 80,0 |
| " | 12 | 87,0 | 77,0 | — | 76,0 | 75,0 | 75,0 | 70,0 | 69,0 | 70,0 | 66,0 | 60,0 | 45,0 | 70,0 | 84,0 |
| " | 15 | 91,0 | 80,0 | — | 79,0 | — | — | 76,0 | — | — | — | 68,0 | — | 76,0 | — |
| " | 18 | 92,5 | 82,9 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| " | 21 | 93,5 | 83,5 | — | 86,0 | — | — | 86,0 | — | — | — | — | — | — | — |
| " | 24 | 94,0 | 85,0 | 88,5 | 88,0 | 86,1 | 86,0 | 89,0 | 90,0 | 86,0 | 82,0 | 78,0 | 77,0 | 86,0 | 94,0 |
| " | 36 | 95,0 | 90,0 | 95,0 | 95,6 | 90,0 | 92,0 | 92,0 | 92,0 | 91,0 | 86,5 | 88,0 | 90,0 | 89,0 | 96,0 |
| " | 48 | 98,0 | 95,6 | 98,9 | 97,2 | 94,8 | 96,0 | 95,0 | 96,0 | 96,0 | 95,5 | 94,5 | 94,6 | 94,6 | 98,0 |
| Glyzerinwasser . | °Bé | 2,5 | 4,3 | 4,0 | 5,0 | 4,6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4,8 | 4,9 | 4,3 | 3 |
| Ausbeute an Fettsäuren . . . . | % | 97 | — | 95,3 | 95,2 | — | — | — | — | — | — | 95,0 | 94,8 | 96,5 | — |

Aus der Tabelle ergibt sich, daß alle Fette mit verschiedenen Säurezahlen auf demselben Wege und unter denselben Verhältnissen bis zu einem gewissen Grade gespalten werden können.

Unreine Spaltungsbehälter, hartes oder unreines Wasser, ungenügende Vorreinigung der Fette beeinflussen den Spaltungsprozeß in ungünstigem Sinne. Zu große Zusätze von Reaktiv und Luftzutritt zum Fett während der Spaltung und vor der Neutralisation mit Bariumkarbonat beeinträchtigen die Farbe der Fettsäuren[2]).

Die Ausbeute an Glyzerin und Fettsäure ist ungefähr dieselbe wie bei der Autoklavenverseifung, vorausgesetzt, daß man den Spaltungsprozeß genügend lange andauern läßt. Vielfach wird von einer über 85 bis 90% hinausgehenden Spaltung Abstand genommen, besonders dort, wo ein größerer Neutralfettgehalt nicht schadet. Genau genommen ist die Glyzerinausbeute bei dem Twitchellverfahren größer als bei der Autoklavenspaltung, da es bei der Twitchellspaltung nicht zur Bildung so großer Mengen Di- und Monoglyzeriden kommt wie bei der Autoklavenverseifung.

Die Qualität der beim Twitchellverfahren erhaltenen Produkte ist, den verarbeiteten Fetten entsprechend, befriedigend. Das erhaltene Glyzerin läßt in keiner Weise zu wünschen übrig, auch die Fettsäuren fallen hellfarbig aus, wenn die Luft während der Dauer des Prozesses abgehalten wurde, und kristallisieren gut. Sorgfältig

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1910, S. 1057.

[2]) Der schädliche Einfluß der Luft soll nach Seifens.-Ztg. 1906, S. 87, übertrieben sein.

hergestellte Talgfettsäuren lassen sich, genau so wie autoklavierte zu einem guten Stearin verarbeiten. In der Regel wird allerdings in den Stearinfabriken die Fettsäure noch einer Versäuerung mit Schwefelsäure und der Destillation unterworfen. Die Azidifikation wird dann meist zur Erzielung einer größeren Stearinausbeute durchgeführt. Die nach Twitchell gespaltenen Fettsäuren können heute mit bis 98 % Spaltungsgrad hergestellt werden, welche restlichen Prozente an Neutralfett nach keinem anderen Spaltverfahren reduziert werden können.

Oskar Steiner[1]) hat untersucht, ob infolge des lange dauernden Kochens beim Twitchellverfahren nicht größere Mengen flüchtiger Fettsäuren verloren gehen, und weist an Hand von Betriebsversuchen nach, daß der Verlust durch Wasserlöslichkeit oder Flüchtigkeit ungefähr 1/4 % des verarbeiteten Fettes beträgt.

**Das Glyzerinwasser.** Nach beendeter Spaltung wird das abgesetzte schwache Glyzerinwasser (Glyzerinwasser II) abgelassen und die Fettsäure ist fertig zum Verkauf oder zur weiteren Verwendung im Betrieb. Das stärkere Glyzerinwasser von der ersten Kochung wird mit Kalkwasser neutralisiert, bis es Lackmus nicht mehr rötet, wodurch es zugleich von den organischen Verbindungen befreit wird, so daß das neutrale Glyzerinwasser fast ganz rein ist und eingedampft werden kann. Bisweilen setzt man soviel Bariumkarbonat zu, daß es noch schwach saure Reaktion zeigt, die dann durch vorsichtige Zugabe von im Glyzerinwasser gelöstem Bariumhydroxyd beseitigt wird. Nach dem Eindampfen auf 28° Bé hat man ein Rohglyzerin, das sowohl in der Farbe, obzwar das Autoklaven-Rohglyzerin heller ausfällt, wie im Aschengehalt allen Anforderungen vollauf genügt. Um die Farbe zu verbessern, wird sowohl den Fettsäuren wie auch dem Glyzerinwasser etwas Decrolin[2]) zugesetzt.

Benz[3]) teilt einige Analysen von Rohglyzerinen mit, die aus der Twitchellspaltung stammen:

| | Spez. Gew. | Glyzerin % | Asche % | Organischer Rückstand % |
|---|---|---|---|---|
| „Pilkingtons Glyzerine“ . . . | 1,245 | 89,35 | 0,41 | 0,83 |
| Amerik. Twitchell-Rohglyzerin (aus Knochenfett [grease]) . | 1,2485 | 91,10 | 0,23 | — |
| Amerikanisches Twitchell-Rohglyzerin (aus Talg) . . . . | 1,2448 | 90,66 | 0,23 | — |

Steiner[4]) neutralisiert das bei der ersten Kochung erhaltene Glyzerinwasser in einem besonderen Bottich mit gelöschtem Kalk

[1]) Chem. Revue 1910, S. 101.
[2]) Decrolin ist ein Bleichmittel, das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen in den Handel gebracht wird.
[3]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. III, S. 42.
[4]) Hefter, Technologie der Fette u. Öle, Bd. 3, S. 4; Bd. 1, S. 105.

(Prüfung mit Phenolphthalein). Hierbei werden auch organische Verunreinigungen (Fettsäure usw.) niedergeschlagen, und man erhält durch Filtration des neutralisierten Glyzerinwassers durch eine Filterpresse eine nahezu farblose Flüssigkeit, die durch Konzentration ein hellgelbes, den Anforderungen des Handels gerecht werdendes Rohglyzerin ergibt. Der in der Filterpresse verbleibende Kalkschlamm enthält noch ziemliche Mengen Glyzerin und muß vor seiner Beseitigung zwei- bis dreimal gewaschen werden.

Die Vorreinigung ist im übrigen ganz ähnlich, wie diese bei der Reinigung des Glyzerinwassers aus der Autoklaven- und sauren Verseifung bereits beschrieben wurde.

## Die Apparatur für die Twitchellspaltung.

Der Waschbehälter für die Vorreinigung der Fette mit Schwefelsäure ist entweder ein Spitzkessel, wie er auf Seite 60 abgebildet ist, oder ein verbleiter Eisenkasten, evtl. verbleiter Holzbottich. Die Zuführung der Wärme, das Erhitzen auf die zum Säuern notwendige Temperatur, geschieht durch eine offene Bleischlange mit gleichzeitigem Anschluß an Dampf- und Preßluft, welch letztere die innige Berührung (Emulsion) zwischen Fett und Schwefelsäure schafft. Die noch notwendigen Ablaßhähne für das gereinigte Fett und Säurewasser sind in passender Höhe bzw. am Boden des Waschbehälters angebracht.

Der Spaltbottich wurde früher ausschließlich aus Holz, am besten aus Pitchpine, dem Holz der amerikanischen Pechkiefer (Pinus palustris), hergestellt. Dieses Holz hat sich, weil es sehr feinfaserig und außerdem astfrei und splintfrei zu haben ist, am besten bewährt. Die Stärke des Holzes wird für Bottiche bis zu 100 hl mit nur 3″, für größere mit 4″ genommen. Vor Verarbeitung werden die Stäbe noch einmal künstlich getrocknet und dann auf besondere Art imprägniert. Die Stäbe werden mit Nut und Feder verbunden und der Boden gut untergelegt. Der Bottich muß mit einem gut schließbaren Deckel versehen sein. Ferner ist ein starker Beschlag notwendig, da das Holz durch die Hitze schwindet, so daß die Reifen in der ersten Zeit kräftig nachgetrieben werden müssen. Der Bottich ist mit kupferner Schlange für direkten Dampf und einem Ablaßhahn für die Spaltungsprodukte, Glyzerin und Fettsäure, ausgestattet. Der Deckel enthält die für die Zuleitung von Fett, Wasser, Reaktiv und Chemikalien notwendigen Öffnungen, wie einen kupfernen Mannlochverschluß, einen Fülltrichter aus Kupfer und einen kupfernen Brüdenabzug für den abgehenden Kochdampf.

Das stets auftretende lästige Tropfen des Holzbottichs macht das Anbringen eines Bleitellers als Tropfenfang nötig. Dieser Übelstand hat nach Knigge schließlich dazu geführt, daß man angefangen hat, auch eiserne Gefäße zu verwenden; sie sind unbedingt vorzuziehen, wenn sie sich auch etwas teurer stellen. Der eiserne Behälter muß mit 5 mm starkem Blei ausgekleidet sein, was beim

Holzbottich nicht nötig ist. Er hat unten einen Dreiweghahn aus Bronze zum Ablassen des Glyzerinwassers I und II und der Fettsäure. In den Bottich hinein führt die kupferne Dampfleitung, die in einem durchlochten Messingkreuz endet. Die Dampfschlange ist mit einem gut wirkenden Reduzierventil versehen. Ein dichtschließender Deckel liegt wie schon gesagt, auf dem Spaltgefäß.

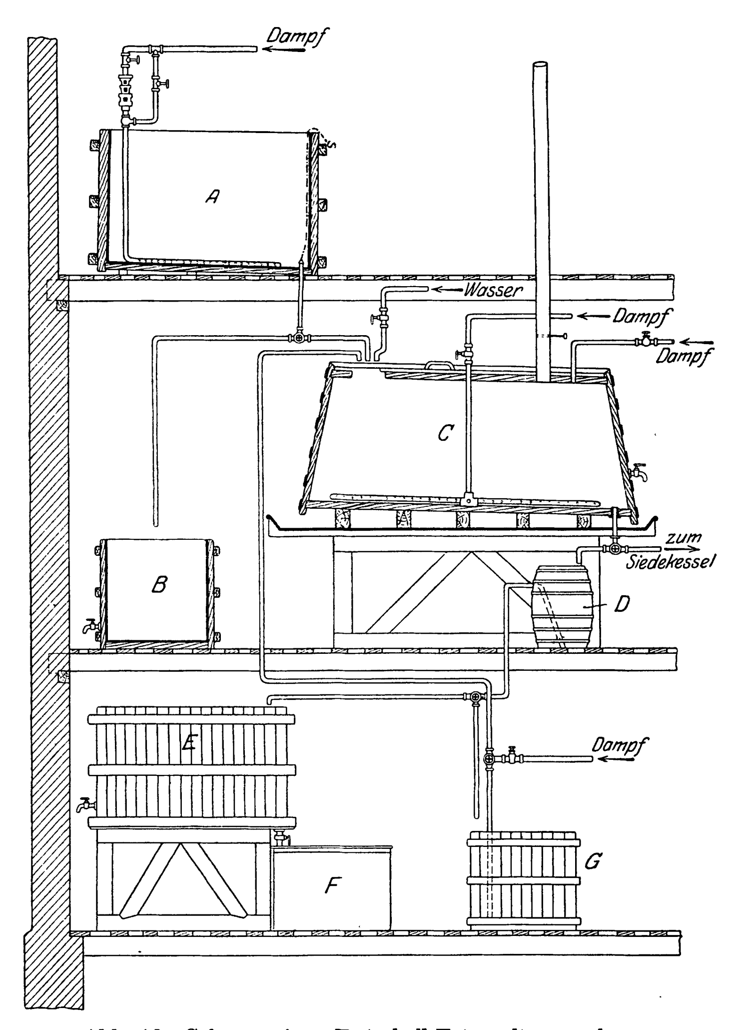



Abb. 16. Schema einer Twitchell-Fettspaltungsanlage.

Die Glyzerinwasserbehälter sind aus Holz gefertigt und mit einem Rührgebläse ausgestattet. Damit beim Ablassen des Glyzerinwassers kein Fett in den Bottich gelangt, wird ein Fettabscheider eingeschaltet. Dieser, ein sogenanntes Überlaufgefäß,

besteht aus einem kleineren hölzernen, oben offenen Bottich, dessen Boden in ungefähr gleicher Höhe mit dem oberen Rand des Glyzerinwasserbehälters zu stehen kommt. Oben läuft das Glyzerinwasser in den Fettabscheider ein, um durch ein nahe am Boden angebrachtes Rohr wieder nach oben in den Glyzerinbehälter abzulaufen.

**Twitchellspaltanlage.** Die Aufstellung der Apparate und Behälter erfolgt, soweit die gegebenen Verhältnisse dies gestatten, in der Art, daß sie auf die einzelnen Stockwerke verteilt werden, um auf diese Weise an Pumpen zum Fördern der Flüssigkeiten zu sparen.

Eine Twitchellspaltanlage, die wir der Vertretung für Twitchellreaktiv bzw. Kontaktspalter, Sudfeldt & Co. in Melle, verdanken, bringen wir in Abb. 16.

Behälter *B* ist der Säurewasserbehälter zur Aufnahme des von der Vorreinigung kommenden Säurewassers. Derselbe ist aus Holz und verbleit.

Behälter *C* ist der Spaltbottich, aus Pitchpineholz, oben geschlossen, mit Dampfkreuz für direkten Dampf versehen, um die darin befindliche Masse im Sieden zu erhalten.

Der kleine Behälter *D* stellt einen Fettabscheider dar, um zu vermeiden, daß bei dem Abziehen des Glyzerinwassers Fettsäuren mitgerissen werden.

Die Behälter *E* und *G* sind Glyzerinwasserbehälter zur Aufnahme des entstehenden Glyzerinwassers.

Behälter *A* dient zur Aufnahme und zur Säuerung des Rohöles.

Behälter *F* ist ein Vorratsgefäß für reines Glyzerinwasser.

In Abb. 17 ist eine von „Wilh. Rivoir" herrührende Anlage zur Twitchellspaltung abgebildet. In der oberen Etage befindet sich der Behälter zur Vorreinigung der Fette (Waschbehälter). Er enthält eine offene Bleischlange zum Einleiten des Dampfes. Darunter befinden sich die eigentlichen Spaltbottiche. Sie sind aus Holz, da nach Ansicht von Benz[1]) die Spaltung in einem Bleigefäß nicht vorwärts geht. Jeder enthält ein Kreuz aus Messingrohr zur Einleitung von Dampf und ist mit einem gutschließenden Deckel versehen, damit die Luft während des Spaltungsvorganges keinen Zutritt hat, da sie sonst die Fettsäure dunkel färben würde. Aus dem Spaltbottich fließen die Fettsäuren und das Glyzerinwasser in die zu ebener Erde stehenden Reservoire. Letzteres passiert dabei zur Abscheidung von Fetteilchen einen Separator.

**Theorie der Twitchellspaltung.** Die Theorie der Twitchellspaltung ist noch wenig aufgeklärt. Hefter schreibt: „Das Twitchell-Spaltungsverfahren beruht auf der Wirkung gewisser aromatischer Sulfosäuren, die, in geringer Menge Triglyzeriden zugemischt, deren vollständigen Zerfall in Glyzerin und Fettsäuren bewirken, wenn die Mischung

[1]) Vgl. dagegen die Angaben von Knigge Seite 154.

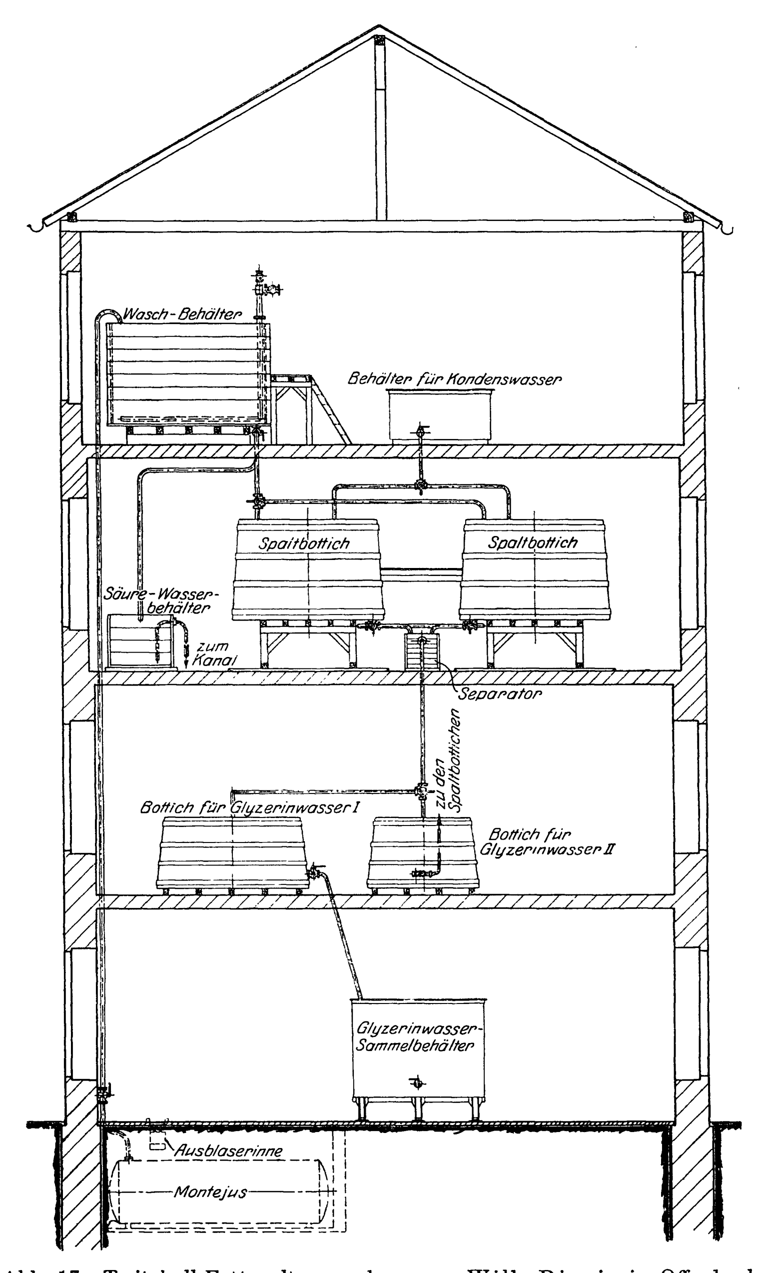



Abb. 17. Twitchell-Fettspaltungsanlage von Wilh. Rivoir in Offenbach.

mehrere Stunden einer Temperatur von annähernd 100° C ausgesetzt wird. Die fettspaltende Wirkung dieser Sulfosäuren — Twitchellschen Reagenzien — scheint auf deren emulsionsfördernde Eigenschaft zurückzuführen zu sein."

Twitchell[1]) erklärt den Vorgang bei seinem Verfahren auf folgende Weise: „Die Sulfosäuren sind in Wasser löslich, und ihre Lösungen vermögen Fette zu lösen bzw. zu emulgieren, genau so, wie es Seifenlösungen tun. Setzt man einer Mischung eines Fettes mit Wasser etwas von diesen Sulfosäuren zu, so geht ein kleiner Teil des Fettes in Lösung. Die Mischung enthält, entsprechend der elektrolytischen Zerlegung der Sulfofettsäuren, Wasserstoffionen, deren Gegenwart eine rasche Dissoziation der in Wasser gelösten Ester bewirkt, namentlich dann, wenn der Lösung eine geringe Menge einer starken Mineralsäure zugesetzt wurde. Diese Zersetzung erfahren aber nur die Estermengen, welche im Wasser löslich sind; die ungelösten Fettmengen können keinerlei Veränderung erleiden."

An anderer Stelle sagt Hefter[2]): „Das Twitchellsche Reagenz verdankt seine Wirkung ebenfalls nur seiner emulsionsfördernden Eigenschaft."

Ziemlich gleichlautend sprechen sich Benz und Goldschmidt[3]) aus: „Die Twitchellsche aromatische Sulfosäure ist einerseits im Emulsionsbildungsvermögen den gewöhnlichen Sulfofettsäuren überlegen, besitzt andererseits genügend starke Säureeigenschaften, um eine flotte Hydrolyse der Fette zu ermöglichen."

Lewkowitsch[4]) erklärt die Einwirkung des Twitchell-Reaktiv durch seine Fähigkeit, die Glyzeride zu emulgieren. „Es darf vielleicht der Ansicht Ausdruck gegeben werden, daß während der Behandlung mit Dampf Schwefelsäure sozusagen in statu nascendi entsteht, die nun auf die Glyzeride unter Bildung von Sulfoverbindungen einwirkt. Letztere werden dann durch das Wasser leichter verseift als die Glyzeride selbst."

E. Hoyer[5]) ist der Ansicht, daß keine dieser Anschauungen zutrifft, am allerwenigsten stimme die Theorie von Lewkowitsch. Der Umstand, daß das von Sudfeldt & Co. in Melle in den Handel gebrachte Twitchell-Reaktiv in Bezug auf Farbe der Fettsäuren und Spalthöhe recht ungleichmäßige Resultate gegeben hat, hatte Hoyer veranlaßt, sich mit der Herstellung und Wirkungsweise dieses Reaktivs näher zu befassen und hierbei die Technik und Theorie der Twitchell-Spaltung nach mancher Richtung zu beleuchten, besonders aber den Grund der Dunkelfärbung der nach dem Verfahren erhaltenen Fett-

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 1899, S. 22; D. R. P. 114449 v. 6. 3. 1898 und Engl. Patent 4741 (1898).

[2]) Hefter, Technologie der Fette und Öle, Berlin 1910, Bd. I, S. 681.

[3]) Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Bd. III, S. 34.

[4]) Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle und Fette, Bd. I, S. 48.

[5]) Zeitschr. f. d. Deutsche Öl- und Fett-Ind. 1921, S. 113.

säuren kennen zu lernen. Bei den in dieser Hinsicht angestellten Versuchen ist er zu der Überzeugung gekommen, daß der Twitchell-spalter oder, richtiger gesagt, die eigentliche aromatische Sulfosäure nicht selbt spaltet; sie emulgiert lediglich das Fett, während die im Twitchell-Spalter stets in größerer oder geringerer Menge vorhandene Schwefelsäure die eigentliche Spaltung der Fette bewirkt. Der genannte Chemiker sucht dies auf folgende Weise zu beweisen:

1. Zusätze von steigenden Mengen von Schwefelsäure oder von Salzsäure oder von reiner Naphthalinsulfosäure zu Spaltansätzen, welche unter sonst genau gleichen Bedingungen sich vollziehen, fördern die Spaltung in direktem Verhältnis zur zugesetzten Menge Säure.

2. Ebenso verringert sich die Höhe der Spaltung in Spaltansätzen, welche unter sonst genau gleichen Bedingungen sich vollziehen, in dem gleichen Maße, wie die Schwefelsäure aus dem Spalter bei seiner Herstellung gewaschen wird.

3. Zusätze von kleinen Mengen gewisser Salze verhindern die Spaltung vollständig; andere sind ohne Einfluß auf die Spaltung. Z. B. ist Natriumbisulfat ohne Einfluß auf die Spaltung; dagegen verhindern Natriumsulfat, Natriumbisulfit, Natriumazetat, Mangansulfat und Kalziumsulfat die Spaltung.

Der fördernde Einfluß der Zusätze von Schwefelsäure, Salzsäure, Naphthalinsulfosäure auf die Spaltung liefert zwar nur einen indirekten Beweis für die Richtigkeit der Behauptung Hoyers; diese wird jedoch ohne weiteres verständlich, wenn man den Einfluß der einzelnen Salzzusätze in Betracht zieht: Kleine Mengen Natriumbisulfat sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Höhe der Spaltung, weil sie als saures Salz die im Spalter vorhandene Schwefelsäure nicht mehr zu binden vermögen; Natriumsulfat, Natriumbisulfit, Natriumazetat entziehen jedoch augenscheinlich dem Spalter die noch in ihm enthaltene Schwefelsäure unter Bildung von Natriumbisulfat bzw. Natriumsulfat, weshalb die Spaltung unter solchen Umständen ausbleibt.

Das negative Spaltungsergebnis bei Zusätzen von Mangansulfat und Kalziumsulfat dürfte allerdings wohl auf Bildung von unlöslichen Salzen der aromatischen Sulfofettsäure zurückzuführen sein, worauf auch die Wirkung des von Twitchell bei Beendigung des Spaltprozesses vorgeschriebenen Zusatzes von Bariumkarbonat beruhen dürfte. Beim Spalten unter Zusatz von Mangansulfat und Kalziumsulfat sieht man nach Beendigung der Kochung sich einen zarten, dunkel gefärbten, flockigen Niederschlag als Mittelschicht zwischen Fett und Wasser absetzen.

Ein direkter Beweis dafür, daß die reine, schwefelsäurefreie aromatische Sulfofettsäure nicht spaltet, sondern lediglich emulgierend wirkt, ist nicht leicht zu erbringen, da sie in dem gleichen Maße, wie sie bei ihrer Herstellung bzw. beim Auswaschen schwefelsäurearm wird, auch gleichzeitig wasserlöslich wird. Die letzten kleinen Mengen Schwefelsäure sind daher aus dem Spalter nicht anders als durch Zusatz von Salzen zu entfernen.

Außer den bereits erwähnten sind noch weitere Versuche ausgeführt worden, um durch Zusätze die Spaltung zu befördern, ohne gleichzeitig die Farbe der Fettsäuren ungünstig zu beeinflussen. Die Versuche lieferten insgesamt ein negatives Ergebnis, d. h. geringe Zusätze von Ameisensäure, Essigsäure, Schwefeldioxyd befördern nicht die Spaltung, sondern verlangsamen sie. Vorläufig fehlt für diese „Vergiftungserscheinung" eine einleuchtende Erklärung. Daß Spaltungsversuche ohne Spalterzusatz mit Schwefelsäure, Naphthalinsulfosäure, Fettsäuresulfosäure allein bzw. von erhitzten Gemischen der beiden letztgenannten Stoffe fast ergebnislos verliefen, ist ohne weiteres verständlich: Der Twitchell-Spalter, ein chemischer Körper (aromatische Sulfofettsäure) mit ausgesprochenen Eigenschaften, bildet sich nur bei gleichzeitigem Sulfurieren eines Fettkörpers (Neutralfett oder Fettsäure bzw. Ölsäure) mit einem aromatischen Körper (Benzol, Naphthalin usw.). Daher können auch bloße Gemische der Komponenten des Spalters nicht die gleichen Eigenschaften entfalten, wie der vorschriftsmäßig hergestellte Spalter selbst.

Auch der Ersatz des einen Komponenten, des Fettes bzw. der Fettsäure durch ähnliche Körper, wie Wollfett, Kolophonium, Kumaronharz, oder des aromatischen Bestandteiles durch Tetralin (Tetrahydronaphthalin) führte nicht zu Spaltern, die etwa gleich gute bzw. bessere Eigenschaften hatten als der Twitchell-Spalter selbst. Nur der Petroffsche Spalter, von Sudfeldt unter dem Namen Kontaktspalter in den Handel gebracht, ist dem Twitchell-Spalter überlegen. Man erreicht mit ziemlich genau der halben Gewichtsmenge Petroff-Spalter das gleiche Spaltergebnis wie mit Twitchell-Spalter. Der Petroff-Spalter ist flüssig, läßt sich daher erheblich leichter handhaben; er ist hellfarbig und verlangt bei seiner Verwendung einen ziemlich genau gemessenen Zusatz von Schwefelsäure. Ohne Schwefelsäurezusatz ist die Spaltung minimal. Die Farbe der erhaltenen Fettsäuren ist gut, jedoch nicht wesentlich besser als die nach Twitchell erhaltene. Der Petroffsche Spalter besteht bekanntlich aus einem Gemisch von Sulfosäure der Naphtha (des Petroleums) und ist ein Abfallprodukt der Reinigung von Erdöl bzw. von dessen Destillaten. Diese Sulfosäuren zeigen dieselben merkwürdigen Löslichkeitserscheinungen und ein gleiches Verhalten gegen Salzzusätze, wie sie auch der Twitchell-Spalter aufweist.

Vom praktischen Standpunkt wesentlich interessanter ist die Frage nach dem Grunde der mehr oder weniger starken Dunkelfärbung der abgespaltenen Fettsäuren. Aus den angestellten Versuchsreihen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Je schlechter die Spaltungshöhe ist, desto geringer ist auch die Dunkelfärbung der Fettsäuren, d. h. die Fettsäuren sind gegen Verfärbung weit empfindlicher als die zugehörigen Neutralfette.

2. Die Dunkelfärbung der Fettsäuren ist direkt abhängig von der im Spalter enthaltenen bzw. zur Spaltung hinzugefügten Menge Schwefelsäure, demnach auch von der angewendeten Spaltermenge.

3. Um bei möglichst hoher Spaltung eine möglichst geringe Dunkelfärbung der Fettsäuren zu erreichen, ist die Spaltermenge und der Zusatz von Schwefelsäure möglichst niedrig zu halten.

4. Die Schnelligkeit der Spaltung ist direkt abhängig von der angewendeten Spaltermenge und dem Schwefelsäurezusatz.

5. Die einzelnen Fette oder Öle bzw. ihre Fettsäuren sind gegen Verfärbung während der Spaltung verschieden empfindlich.

Die Farbe der Fettsäuren der gar nicht oder nur schlecht gespaltenen Ansätze unterscheidet sich kaum von der Farbe des Ausgangsfettes. Die Farbe des angewendeten Spalters selbst dürfte nur von geringem Einfluß sein. Dunkelgefärbter Spalter, aus dunklen Ausgangsmaterialien hergestellt, färbt in solchem Fall ebensowenig als hellfarbiger Spalter, welcher aus hellen Fetten herstammt. Die ungleiche Spaltfähigkeit des von Sudfeldt, Melle, bezogenen Twitchell-Spalters und die ungleichmäßige Färbung der mit seiner Hilfe erzeugten Fettsäuren dürfte in der Hauptsache wohl mit einem ungleichmäßigen Schwefelsäuregehalt des genannten Spalters zusammenhängen. Es ergibt sich dies aus zahlreichen Versuchsreihen, bei denen der Zusatz von Schwefelsäure verändert wurde. Je höher der Schwefelsäuregehalt des Spalters bzw. je größer der Zusatz an Schwefelsäure, desto höher und schneller die Spaltung, aber desto stärker die Dunkelfärbung der Fettsäuren. Für die Praxis ergibt sich hieraus die Lehre, daß bei Fetten oder Ölen, bei denen es nicht auf Farbe, wohl aber auf Spalthöhe ankommt, eine höhere Spaltermenge und ein höherer Zusatz an Schwefelsäure anzuwenden ist. Bei Fetten und Ölen, deren Farbe man möglichst schonen will, muß man die Spaltermenge und den Schwefelsäurezusatz möglichst beschränken, dafür lieber die Spaltungsdauer verlängern.

Allgemeine Vorschriften lassen sich hier nicht aufstellen, da die Anforderungen der einzelnen Fettspaltungsbetriebe viel zu verschieden sind.

Die angestellten Versuche erklären ferner die Vorschrift von Twitchell, daß zur Spaltung lediglich Kondenswasser (destilliertes Wasser), nicht etwa Leitungs- bzw. Brunnenwasser zu nehmen ist. Der Kalk- und Magnesiagehalt des letzteren würde die Spaltung sehr herabdrücken oder ganz verhindern. Bei stark sauren Fetten empfiehlt sich ein Wasserwechsel während der Spaltung nicht. Im Gegenteil, man erzielt bei Fetten mit hohem Fettsäuregehalt eine höhere Spaltung, wenn man das Glyzerinwasser nicht wechselt. Ist jedoch infolge geringen Gehaltes an freier Fettsäure bzw. infolge hohen Glyzeringehaltes ein Wasserwechsel notwendig, dann muß vor der zweiten Kochung auch ein Zusatz von Schwefelsäure erfolgen, weil sonst die Spaltung infolge von Schwefelsäuremangel nicht weiter gehen würde.

Soll das zweite Glyzerinwasser für einen neuen Ansatz als erster Wasserzusatz benutzt werden, so darf man es nicht vorher mit Kalk neutralisieren. Sein Gipsgehalt (Kalziumsulfat) würde dann die

Spaltung verhindern. Das zweite Glyzerinwasser ist demnach entweder ohne Reinigung (Neutralisation) zu verwenden oder höchstens, wie Twitchell es vorschreibt, mit Bariumkarbonat zu behandeln.

In letzter Zeit hat Weston[1]) gefunden, daß bei Ersatz des Naphthalins im Twitchell-Spalter durch Cymol, das in großen Mengen bei der Zellstoffverarbeitung aus Fichtenholz gewonnen werden kann, die Hydrolyse schneller vor sich geht und auch einfacher sein soll.

**Pfeilring-Spalter.** Der den Vereinigten chemischen Werken, Akt.-Ges., in Charlottenburg patentierte „Pfeilring-Spalter“ ist ein dem Twitchell-Reaktiv sehr änliches Produkt. Er unterscheidet sich von diesem nur dadurch, daß zu seiner Herstellung an Stelle von Ölsäure die Fettsäure von gehärtetem Rizinusöl benutzt wird. Die Herstellung erfolgt aus Naphthalin, Schwefelsäure und gehärtetem Rizinusöl im wesentlichen auf die gleiche Weise, wie die Herstellung des Twitchell-Reaktivs. Der Patentanspruch lautet: „Anspruch auf ein Verfahren zur Anwendung der Wirkung von aromatischen Sulfofettsäuren oder Fetten bei der Spaltung von Fetten oder Ölen, wobei die Fette oder Fettsäuren, die zur Herstellung der als Spaltmittel verwendeten aromatischen Sulfofettsäuren dienen, vorher einem Reduktionsprozeß unterworfen wurden.“

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in derselben Weise wie bei der Fettspaltung durch das Twitchell-Reaktiv.

Da von einer Seite behauptet wurde, daß die Wirkung des Pfeilring-Spalters bedeutend besser sei als die des Twitchell-Spalters, während dem von anderer Seite lebhaft widersprochen wurde, sind L. Ubbelohde und W. Roederer[2]) der Frage näher getreten und haben durch vergleichende Versuche die Wirkung des Twitchell-Spalters, des Pfeilringspalters und einiger von ihnen selbst hergestellter Spalter festgestellt. Spalter lassen sich aus allen ungesättigten Fettsäuren und Oxysäuren oder deren Glyzeriden darstellen, nicht aber aus den gesättigten Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ oder deren Glyzeriden, indem man die Fettsäure mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, am besten Naphthalin, mischt und das Gemisch mit Schwefelsäure behandelt. Die Wirkung dieser Spalter ist eine doppelte: erstens emulgierend, zweitens Wasserstoffionen abspaltend und verseifend.

Für ihre Untersuchungen haben die genannten beiden Chemiker die Spalter unter Einhaltung von möglichst gleichen Versuchsbedingungen hergestellt. Es wurden immer 3,6 kg Fett bzw. Fettsäure mit 2,018 kg Naphthalin in einem Eimer klar geschmolzen und so warm gehalten, daß das Naphthalin sich nicht wieder abschied. Das Gemisch wurde langsam in einem Emailletopf, der 14,4 kg konzentrierte Schwefelsäure enthielt, eingetragen. Das Eintragen des Gemisches dauerte jedesmal eine Stunde, die Masse wurde während dessen mit einem Rührer ständig kräftig durch-

---

[1]) Chem. Age 1921, Bd. V, S. 358—360.
[2]) Seifenfabrikant 1918, S. 425, 449 u. 475.

gerührt. Infolge der Reaktionswärme stieg die Temperatur; sie wurde dann durch eine wassergekühlte Bleischlange gleichmäßig auf 35° C gehalten. Sobald das Gemisch in die Schwefelsäure eingelaufen war, wurde die Wasserkühlung abgestellt, etwa entstandene Klumpen mit einem Spatel zerdrückt und die ganze Masse bis zum Eintritt der Homogenität noch einige Stunden gerührt. Der so erhaltene braune Rohspalter blieb zur Vollendung der Reaktion 48 Stunden, von Beginn an, sich selbst überlassen. Dann wurde er in 20 l Wasser von 35° C langsam eingerührt. Hierbei stieg die Temperatur auf 68 bis 79° C, und es entwich schweflige Säure, in ganz besonders starkem Maße beim Ölsäurespalter. Dies erklärt sich dadurch, daß die Schwefelsäure einen Teil der Ausgangsprodukte oxydierte und selbst dabei zu schwefliger Säure reduziert wurde. Der Spalter sammelte sich beim Einrühren in das Wasser an der Oberfläche der stark sauren Waschflüssigkeit, wurde hiervon getrennt und nochmals eine Stunde auf dem Dampfbad erwärmt, um glatte Trennung von der Waschflüssigkeit zu bewirken. Auf diese Weise wurde eine ganze Anzahl Spalter aus Ölsäure, Rizinusöl und dessen Säure, sowie gehärtetem Rizinusöl und dessen Säure hergestellt, deren fettspaltende Wirkung durch mehrere Spaltungen von deutschem Hammeltalg und weichgehärtetem Tran (Talgöl) untersucht wurde.

Die Resultate ihrer Untersuchungen fassen Ubbelohde und Roederer wie folgt zusammen: „Es wurde festgestellt, daß die oben erwähnten Spalter bei gleicher Herstellungsweise sich in bezug auf die Geschwindigkeit, mit der sie Fett zu spalten vermögen, und in bezug auf den praktisch erreichbaren Spaltungsgrad nicht unterscheiden. Erhebliche Unterschiede zeigten die Spalter jedoch in bezug auf die Färbung der Fettsäuren und des Glyzerinwassers. Die Färbung der gespaltenen Fettsäuren bei Spaltern aus Ölsäure ist in der Regel fast doppelt so stark als bei Spaltern aus gehärtetem oder ungehärtetem Rizinusöl oder dessen Säure. Die Färbung der Glyzerinwässer bei Spaltern aus ungehärtetem Öl oder dessen Fettsäure ist immer um das 3- bis 6fache stärker als bei Spaltern aus gehärtetem Rizinusöl oder dessen Säuren. Infolgedessen stellt die Einführung des „Pfeilring-Spalters", der aus der Fettsäure des gespaltenen Rizinusöls hergestellt wird, einen erheblichen Fortschritt dar gegenüber dem gewöhnlichen Original-Twitchell-Reaktiv, das aus Ölsäure gewonnen wird. Die früher vielfach beobachtete Tatsache, daß Spalter aus verschiedenen Fettstoffen verschiedene Spaltgeschwindigkeit besaßen, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die damals benutzten Spalter verschiedenen Gehalt an Schwefelsäure besaßen; denn es wurde erkannt, daß der Gehalt der Spalter an freier Schwefelsäure von den bei der Herstellung gewählten Bedingungen abhängig ist und daß ein höherer Schwefelsäuregehalt die Spaltgeschwindigkeit erhöht. — Die Anschauung, daß die Wirkung der Spalter sowohl auf ihren emulgierenden als auch auf ihren Wasserstoffionen abspaltenden Eigenschaften beruhe,

wurde bekräftigt, und es wurde erkannt, daß bei den technisch üblichen Bedingungen die Spaltung nicht etwa beim Gleichgewicht, sondern in der Regel früher zum Stillstand kommt, weil die Emulsion zu schwach wird. Durch Verwendung eines höheren Prozentsatzes an Spalter wird die Emulsion länger kräftig erhalten und dadurch ein höherer Spaltungsgrad erreicht.“

**Kontaktspalter.** Der dem Russen G. S. Petroff[1]) patentierte und von Sudfeldt & Co. in Deutschland vertriebene „Kontaktspalter“ wird durch Sulfurierung gewisser Erdöldestillate erhalten und besteht hauptsächlich aus den durch einen besonderen Reinigungsprozeß von den unsulfurierten Kohlenwasserstoffen abgetrennten Sulfosäuren. Das Twitchellverfahren, dessen Vorzüge vor allem in der großen Einfachheit seiner Anlage und Ausübung, sowie in der Sicherheit der Ergebnisse liegen, ist durch den Kontaktspalter in der Leistungsfähigkeit ganz wesentlich überflügelt. Die Arbeitszeit bei Verwendung dieses Spalters ist um $^1/_3$ bis $^1/_2$ gegenüber der Anwendung des alten Reaktivs verkürzt und kann evtl. noch weiter vermindert werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Leistungsfähigkeit der Spaltanlagen beliebig zu vergrößern.

Die Einrichtung für die Verwendung des Kontaktspalters ist dieselbe, wie sie für das Twitchell-Reaktiv erforderlich ist, so daß keine Änderungen nötig sind, wenn man vom Twitchellverfahren zum Verfahren mit dem Kontaktspalter übergehen will. Hervorgehoben sei noch besonders, daß die Spaltung in verbleiten Gefäßen sehr gute Ergebnisse gezeitigt hat.

Beim Arbeiten mit dem Kontaktspalter ist ein Zusatz von Schwefelsäure erforderlich. Sudfeldt & Co. empfehlen davon die Hälfte des angewendeten Spalters zu nehmen, also auf $^1/_2\,^0/_0$ Kontaktspalter $^1/_4\,^0/_0$ Schwefelsäure von $60^0$ Bé.

Die Kosten einer Twitchell-Spaltung[2])

unter Berücksichtigung der Preise im Jahre 1922.

| Höchstleistung der Anlage wäre: | | 500000 kg | 1000000 kg | 1500000 kg |
|---|---|---|---|---|
| Kontaktschalter zu Mk. 50.— per kg | Mk. | 15.— (0.3 %) | 25.— (0.5 %) | 37.50 (0.75 %) |
| Schwefelsäure | Mk. | 5.— | 5.25 | 6.— |
| Dampf bzw. Kohle à Mk. 50.— per kg | Mk. | 7.50 | 5.— | 3.— |
| Chemikalien | Mk. | 3.— | 3.50 | 3.75 |
| Abschreibung und Verzinsung | Mk. | 8.— | 4.— | 2.70 |
| Arbeitslohn | Mk. | 5.— | 2.50 | 1.70 |
| | Mk. | 43.50 | 45.25 | 54.65 |

Für die Bewertung der Glyzerinausbeuten ist der heute bezahlte und der Marktlage für Glyzerin angepaßte Wert von Mk. 30.— für 1 kg Reinglyzerin im $15\,^0/_0$ igen Wasser zugrunde gelegt.

---

[1]) D.R.P. Nr. 264785 und 271433.

[2]) Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fett-Industr. 1922, S. 121.

Die Berechnung ergibt also für Gruppe I und II folgende Sätze:

| | Gruppe I | | | Gruppe II | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | a | b | c | a | b | c |
| Ausbeute an Glyzerin in kg . | 9.0 | 9.5 | 9.7 | 10.8 | 11.5 | 11.7 |
| à Mk. 30.— . . . . | Mk. 270.— | 285.— | 291.— | 324.— | 345.— | 351.— |
| Spaltungskosten . . . | Mk. 43.50 | 45.25 | 54.65 | 43.50 | 45.25 | 54.65 |
| Spaltnutzen für 100 kg | Mk. 226.50 | 239.75 | 236.35 | 280.50 | 299.75 | 296.35 |

Nicht berücksichtigt ist in obiger Kalkulation der Gewinn, der sich ergibt aus dem Preisunterschiede zwischen Soda und Natronlauge.

Die Kosten einer Spaltanlage mit einer jedesmaligen Leistung von 5000 kg betragen nach Sudfeldt & Co. in Melle, laut einem Kostenvoranschlag vom Mai 1921, 68400 Mk. Dieselbe Anlage kostete 1914 nur 2025 Mk.

Über den Dampfverbrauch bei der Twitchellspaltung werden überaus verschieden große Mengen angeführt, die im Durchschnitte 125 kg Dampf pro 100 kg Fett ergeben.

## d) Die fermentative Fettspaltung.

Die enzymatische oder, wie sie gewöhnlich genannt wird, die fermentative Fettspaltung wurde durch Connstein, Hoyer und Wartenberg[1]) in die Technik eingeführt. Sie gingen bei ihren Arbeiten von der bekannten Beobachtung aus, daß beim Zusammenrühren ölhaltiger Samen mit Wasser durch Fermentwirkung eine hydrolytische Spaltung in Fettsäure und Glyzerin erfolgt. Sie stellten bei Nachprüfung der vorhandenen Literaturangaben speziell am Rizinussamen fest, daß zur Auslösung der enzymatischen Fettspaltung ein gewisser Säuregehalt erforderlich ist, daß dieser beim Samen im Verlauf einiger Tage sich selbst erzeugt, aber auch künstlich hergestellt werden kann, und daß sich die Säure auch durch andere Aktivatoren, z. B. Mangansulfat, ersetzen läßt. Das spaltende Enzym, die Lipase, ist im Protoplasma des Samens enthalten, sie ist in Wasser unlöslich, aber bei gleichzeitiger Anwesenheit eines fetten Öles nicht wasserempfindlich und läßt sich daher in Form einer Emulsion technisch darstellen. Die gebrauchsfertige Fermentemulsion, „das Ferment“, besteht aus ungefähr 38 % Rizinusölsäure, 4 % Eiweißkörpern und 58 % Wasser. Nach beendigter Spaltung bilden sich im Spaltungsgefäß in der Ruhe drei Schichten. Die oberste besteht aus klarer Fettsäure. Die darunter befindliche, die „Mittelschicht“, stellt eine Emulsion aus Fettsäure, Ferment und Glyzerinwasser dar, während sich am Boden der größte Teil des Glyzerinwassers absetzt.

Bei der praktischen Ausführung der Fermentspaltung, die den Vereinigten Chemischen Werken, Akt.-Ges.[2]), in Charlottenburg patentiert wurde, sind vier Phasen zu unterscheiden: 1. Der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, S. 3988 und 1904, S. 1441.
[2]) D.R.P. Nr. 145413.

eigentliche Spaltungsprozeß, 2. die Trennung der Spaltungsprodukte, 3. die Aufarbeitung der Mittelschicht und 4. die Reinigung und Konzentration des Glyzerinwassers.

**Die Spaltung.** Zur Durchführung der enzymatischen Fettspaltung im Fabrikbetrieb bedient man sich zweckmäßigerweise zylindrischer, nach unten konisch zulaufender, mit Bleiblech ausgekleideter Eisenkessel. Sie sind mit einer Schlange für indirekten Dampf, die aus Hartblei oder verbleitem Kupfer- oder Eisenrohr besteht, versehen. Im untersten Teil des Konus liegt außerdem eine durchlochte Bleischlange, die mit einem Luftkompressor in Verbindung steht, aber auch Dampfanschluß hat. Ein am untersten Ende des Kessels befindlicher Hahn dient zum Ablassen des Glyzerinwassers und der Mittelschicht, ein ungefähr in der halben Konushöhe befindlicher Hahn zum Ablassen der Fettsäure.

In diesen Spaltkessel bringt man das zu spaltende Fett oder Öl, setzt 30 bis 40 % seines Gewichtes an Wasser zu und erwärmt dabei gleichzeitig, falls das zu spaltende Fett eine Erwärmung notwendig macht. Sodann läßt man durch eine Rohrschlange Druckluft in den Kessel treten, wodurch eine Mischung des Wassers mit dem Öl bewirkt wird. In diesem Augenblick trägt man den Aktivator in das Fett ein und läßt dann noch eine weitere Viertelstunde Luft einblasen, wodurch eine ziemlich homogene Emulsion hervorgerufen wird, die nach Abstellen des Luftrührens der Ruhe überlassen wird.

Damit die Spaltung möglichst glatt und vollständig vor sich gehe, ist es notwendig, den Spaltkessel gut bedeckt zu halten und dafür zu sorgen, daß keine Trennung der Emulsion eintrete. Dies läßt sich durch zeitweiliges Durchkrücken des Kesselinhaltes bzw. Durchsprudeln mit Preßluft verhindern. Durch mehrmaliges Probeziehen und Untersuchen des Fettes auf seinen Gehalt an freien Fettsäuren überzeugt man sich vom Fortgang des Spaltungsprozesses, der nach 24 Stunden gewöhnlich eine Höhe von 80 %, nach 48 Stunden von 90 % erreicht hat.

Für flüssige Öle ist die günstigste Temperatur eine solche von 20 bis 25° C. Unterhalb 20° C geht die Spaltung zu langsam vor sich, und bei Temperaturen über 25° C hält sich die Emulsion schlecht. Man beginnt daher die Spaltung der Öle gewöhnlich bei 20 bis 22° C, und die während der Spaltung frei werdende Wärme erhöht dann die Temperatur um 2 bis 3° C. Feste Fette werden am besten bei Temperaturen, die ca. 2° C über ihren Erstarrungspunkt liegen, fermentiert. Höhere Ansatztemperaturen als 42° C dürfen nicht gewählt werden, da das Ferment schon bei 43 bis 44° C seine Aktivkraft verliert. Fette mit sehr hohem Schmelzpunkt lassen sich daher fermentativ nicht spalten.

Ein Nachwärmen des in Spaltung befindlichen Ansatzes ist unzulässig, ist auch unnötig, da sich durch die bei der Spaltung frei werdende Wärme die Temperatur des Kesselinhalts lange Zeit an-

nähernd gleichhält, wenn einigermaßen für die Isolierung des Gefäßes gesorgt wird.

Die Menge des zuzusetzenden Ansatzwassers richtet sich nach der zu erwartenden Glyzerinmenge und beträgt 30 bis 40 % von der Fettmenge. Größere Wassermengen ergeben zu sehr verdünnte Glyzerinwässer; eine zu geringe schädigt den Spaltungseffekt.

Die Menge des Ferments ist für die einzelnen Öle und Fette verschieden, und zwar steigt sie mit der Verseifungszahl des zu spaltenden Fettes. Für Fette mit höherer Verseifungszahl (Kokos- und Palmkernöl) braucht man ungefähr 8 %, für Fette mit verhältnismäßig kleiner Verseifungszahl (Kottonöl, Leinöl) 5 bis 7 %. Bei Fetten mit höherem Schmelzpunkt werden meist 10 % angewendet, weil ein Teil der Fermentwirkung infolge der höhern Ansatztemperatur gewöhnlich dabei verloren geht.

**Trennung der Spaltprodukte.** Die nach Beendigung der Operation im Spaltgefäß befindliche Emulsion von Fettsäure, Glyzerinwasser und Ferment wird durch Wärme unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure getrennt. Man erwärmt mit indirektem Dampf und arbeitet den Kesselinhalt durch Einführung von komprimierter Luft kräftig durch. Ist die Temperatur auf ca. 80 bis 85° C gestiegen, so setzt man unter starker Luftzuführung 0,2 bis 0,3 % Schwefelsäure von 60° Bé, die man zuvor mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte, zu. Der Zusatz von Schwefelsäure bewirkt eine raschere Trennung der Emulsion, was sich durch den Farbenumschlag der Flüssigkeit erkennen läßt. In wenigen Minuten ist die gewünschte Wirkung erreicht. Man stellt sodann den Dampf sowie die Druckluft ab und überläßt die Masse der Ruhe. Innerhalb weniger Stunden erfolgt eine erhebliche Klärung; man wartet aber mit dem Ablassen gewöhnlich ca. 24 Stunden. In der Zwischenzeit hat man für ein gutes Warmhalten des Bottichinhaltes zu sorgen und streng darauf zu sehen, daß nicht etwa durch Undichtheiten in der Dampfleitung ein Nachwärmen stattfindet und Bewegungen in die Flüssigkeit hineingetragen werden, die das Absetzen verhindern.

Nach erfolgter Klärung wird zuerst das unten befindliche Glyzerinwasser durch den Bodenhahn abgelassen, sodann durch den Seitenhahn die klare Fettsäure und schließlich durch den Bodenhahn die Mittelschichte herausgebracht. Letztere läßt man längere Zeit in einem offenen Behälter in einem möglichst warmen Raum stehen, wobei sich weitere Mengen Fettsäuren und Wasser abscheiden, die mit dem andern Glyzerinwasser bzw. den Fettsäuren vereinigt werden. Hierauf wäscht man die Mittelschicht mit ungefähr gleicher Menge heißen Wassers, läßt es absetzen, zieht das Waschwasser ab und verwendet es entsprechend, während man die ausgeschiedene Fettsäure sammelt.

Beim Arbeiten mit dem Ferment der Vereinigten Chemischen Werke beträgt die Mittelschicht nur noch 2 bis 3 %, während sie anfänglich, als man noch mit zerkleinertem Rizinussamen arbeitete, ziemlich erheblich war. Die Verluste, die bei der Auf-

arbeitung der Mittelschicht entstehen, sind bei der heutigen Ausgestaltung der fermentativen Spaltung so gering geworden, daß sie kaum noch in Betracht kommen. Die Qualität der Produkte muß als befriedigend bezeichnet werden. Die Fettsäuren sind von sehr heller Farbe, und das Glyzerinwasser ist nach entsprechender Vorreinigung geeignet, ein dem Autoklavenverfahren ähnliches Glyzerin zu geben[1]).

Die Ausbeute an Fettsäure und Glyzerin, die man bei der enzymatischen Fettspaltung erhält, ist aus nebenstehenden Tabellen ersichtlich, von denen die erste der Versuchsanlage der Vereinigten Chemischen Werke und die zweite dem Fabrikbetriebe der Firma D. Chr. Kuntze in Aschersleben entstammt. Bei der Ausbeute muß man berücksichtigen, daß ein kleiner Teil der Fettsäuren aus dem Rizinussamen entstammt.

**Glyzerinwasser.** Das bei der fermentativen Spaltung gewonnene Glyzerinwasser enthält neben Glyzerin, das 12 bis 15 % beträgt, Mangansulfat, Schwefelsäure, wasserlösliche Fettsäure und Eiweißstoffe. Zur Reinigung verfährt man nach Benz[2]) wie folgt: Die Hauptmengen der verunreinigenden Bestandteile werden mit Kalkmilch in der Siedehitze entfernt. Nach erfolgter Filtration kann zur Entfernung des Kalküberschusses Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt und danach eingedampft werden; man gewinnt dann aber ein gipshaltiges Rohglyzerin. Um ein reineres Produkt zu erzielen, behandelt man das mit Kalkmilch versetzte und filtrierte Glyzerinwasser mit Barythydrat zur Entfernung der Schwefelsäure und danach zum Ausfällen des Kalkes mit Oxalsäure. Das hierauf filtrierte Glyzerinwasser kann im Vakuum eingedampft werden und ergibt dann eine Handelsware mit 0,2 bis 0,5 % Aschengehalt. Der Gehalt an organischer Substanz beträgt 0,5 bis 1,2 %. Das Rohglyzerin läßt sich, wie alle Saponifikate, gut destillieren und ergibt ein blankes Destillat, das sich ohne weiteres auf Dynamitglyzerin verarbeiten läßt.

### e) Das Krebitz-Verfahren.

Bereits 1873 hat Tardani in England ein Patent erworben, Kalkseife durch Behandeln mit kohlensaurem Natron in Natronseife umzusetzen; das Verfahren scheint aber im Großen niemals zur Ausführung gelangt zu sein. Später ist diese Idee von Peter Krebitz wieder aufgenommen worden. Er verseift zunächst mit Kalk im offenen Gefäß, wie dies bei der gewöhnlichen Kalkverseifung in der Stearinfabrikation früher üblich war, wobei er das Glyzerin in verhältnismäßig reiner Form gewinnt und die Kalkseife mit Soda in Natronseife und Kalziumkarbonat umsetzt.

---

[1]) Von anderer Seite wird allerdings behauptet, daß das Glyzerin auch bei sorgfältiger Reinigung erheblich unreiner ist als das Glyzerin aus der Autoklavenverseifung und daß fermentative Rohglyzerine mit einem Rückstand bis zu 2 % nicht zu den Seltenheiten gehören.

[2]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. III, S. 53.

1. Spaltungsresultate in der Versuchsanlage der Vereinigten Chemischen Werke A.-G. in Charlottenburg.

| Nr. | Öl | Öl-menge | Was-ser-menge | Vom Öl | Man-gan-sulfat | Vom Öl | Fer-ment-menge | Vom Öl | Spal-tungs-höhe | Fett-säu-ren-menge | Gly-zerin-wasser | Vom Öl | Mittelschicht | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | Menge | Vom Öl | Enthält Fett-säuren | Vom Öl |
| | | kg | kg | % | kg | % | kg | % | | kg | kg | % | kg | % | kg | % |
| 1 | Leinöl, roh | 877 | 307 | 35 | 1,75 | 0,2 | 53 | 6 | 90 | 858 | 79,7 | 9,1 | 26 | 3,0 | 6 | 1,0 |
| 2 | „ gebleicht | 532 | 212 | 40 | 1,00 | 0,2 | 26,5 | 5 | 91 | 511 | 50,3 | 9,7 | 17 | 3,0 | 7 | 1,0 |
| 3 | Kottonöl, amerik. | 900 | 360 | 40 | 1,80 | 0,2 | 54 | 6 | 86 | 870,5 | 80,5 | 8,94 | 34 | 3,9 | 14 | 1,6 |
| 4 | „ „ | 912 | 364 | 40 | 1,80 | 0,2 | 55 | 6 | 91 | 888 | 82,1 | 9,0 | 42 | 4,5 | 8 | 0,9 |
| 5 | „ engl. | 780 | 276 | 35 | 1,52 | 0,2 | 53 | 7 | 89 | 760 | 70,2 | 9,0 | 24 | 3,0 | 7 | 1,0 |
| 6 | Talg | 904 | 326 | 35 | 1,90 | 0,2 | 90 | 10 | 86 | 888 | 78,5 | 8,7 | 40 | 4,4 | 16 | 1,8 |
| 7 | Palmkernöl | 845 | 338 | 40 | 1,70 | 0,2 | 68 | 8 | 84 | 833 | 85,1 | 10,1 | 19 | 2,0 | 6 | 0,7 |
| 8 | „ | 816 | 326 | 40 | 1,63 | 0,2 | 65 | 8 | 90 | 795 | 84,3 | 10,3 | 28 | 3,0 | 8 | 1,0 |
| | Sa. | 6566 | 2509 | 38,6 | 13,1 | 0,2 | 464 | 7 | 88,4 | 6403,5 | 610,7 | 9,4 | 230 | 3,5 | 72 | 1,1 |

2. Spaltungsresultate in der Seifenfabrik von D. Chr. Kuntze in Aschersleben.

| Nr. | Öl | Öl-menge kg | Wasser-menge kg | Vom Öl % | Mangan-sulfat kg | Vom Öl % | Ferment-menge kg | Vom Öl % | Spaltungs-höhe | Fettsäuren-menge kg | Glyzerin-wasser kg | Vom Öl % | Mittelschicht Menge kg | Vom Öl % | Enthält Fettsäuren kg | Vom Öl % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Leinöl | 5167 | 1750 | 33 | 6 | 0,12 | 270 | 5,3 | 90 | 5100 | 472 | 9,1 | 120 | 2,3 | 20 | 0,4 |
| 2 | „ | 5119 | 1850 | 36 | 9 | 0,17 | 292 | 5,7 | 91 | 4978 | 477 | 9,5 | 120 | 2,3 | 35 | 0,7 |
| 3 | Kottonöl | 5120 | 1650 | 32 | 8 | 0,15 | 412 | 8,2 | 90 | 5040 | 510 | 10,0 | 135 | 2,6 | 50 | 0,9 |
| 4 | „ | 5000 | 2000 | 40 | 9 | 0,18 | 470 | 9,4 | 89 | 4850 | 449 | 9,0 | 190 | 3,8 | 68 | 1,3 |
| 5 | „ | 5010 | 1625 | 32 | 12 | 0,24 | 373 | 7,4 | 86 | 4815 | 465 | 9,3 | 120 | 2,4 | 61,5 | 1,2 |
| 6 | Palmkernöl | 5087 | 2125 | 40 | 10 | 0,20 | 378 | 7,5 | 89 | 5002 | 544 | 10,7 | 135 | 2,7 | 35 | 0,7 |
| | Sa. | 30503 | 11000 | 38,5 | 54 | 0,18 | 2195 | 7,2 | 89,5 | 29785 | 2917 | 9,56 | 820 | 2,7 | 269,5 | 0,86 |

**Die Verseifung.** Die Kalkverseifung wird nach Patent Krebitz[1]) in einem eisernen, gut isolierten, nicht über 90 cm hohen, flachen Reservoir oder Zementbassin vorgenommen, welches das Doppelte von dem Volumen des zu verseifenden Fettquantums faßt. Wenn also z. B. 3000 kg Fett verseift werden sollen, so ist dazu ein Reservoir von 7 cbm Inhalt erforderlich. Zum Einleiten von direktem Dampf genügt eine Dampfleitung von 1 Zoll Durchmesser in Form eines Kreuzes, das drehbar ist und dessen Röhren für die Ausströmung schräg gegen den Boden gerichtet sind. Dieses Dampfkreuz ist mit einfacher Verschraubung befestigt, so daß es nach Beendigung der Operation losgemacht und hochgezogen werden kann.

Der zur Verseifung erforderliche Kalk soll mindestens 90 % CaO, keine oder höchstens 1 % Magnesia enthalten und frei von Chloriden sein. Bei der Berechnung des Kalkes (CaO) ist darauf zu achten, daß der Überschuß stets 0,5 % über die äquivalente Menge betragen soll. Ein größerer Überschuß gibt eine sehr trockene Kalkseife, die sich schwierig mahlt und schwer benetzt, während die Anwendung von zu wenig CaO eine schmierige Kalkseife zur Folge hat.

In das Verseifungsreservoir läßt man im dreifachen Gewicht des erforderlichen Kalkes kaltes, reines Wasser, möglichst Kondenswasser von der Glyzerinwassereindämpfung einfließen, worauf die Kalkstücke eingebracht werden. Auf diese Weise löscht sich der Kalk ruhig und gleichmäßig, und die Kalkmilch kann leicht verrührt werden. (Die Kalkmilch erhält, wenn das Wasser 15° C hatte, durch das Löschen des Kalkes eine Temperatur von 73° C.)

Nachdem die Kalkmilch gleichmäßig vermischt und etwa vorhandene Steine mit der Krücke zusammengezogen und entfernt sind, läßt man den geschmolzenen Fettansatz zulaufen. Während des Zulaufens kann der ganze Inhalt verrührt werden, so daß eine Emulsion entsteht, in der die Kalkmilch verteilt ist. Jetzt wird das aufgezogen gewesene Dampfkreuz heruntergelassen und angeschraubt und das Dampfventil geöffnet. Bei dieser Gelegenheit ist mit der Krücke noch etwas nachzuhelfen, damit eine recht innige Emulsion entsteht. Wenn die Temperatur bis auf 96° C oder nahe an den Siedepunkt gestiegen ist, wird der Dampf abgestellt, das Röhrenkreuz abgeschraubt und wieder hochgezogen und das Reservoir mit einem starken, gut schließenden Holzdeckel und Matratzen oder Säcken zugedeckt, wonach alles der Ruhe über Nacht überlassen wird. Bezüglich der Temperatur ist zu beachten, daß, je mehr freie Fettsäure in dem zu verseifenden Fett enthalten ist, um so weniger Wärme erforderlich ist. Bei einem Fettansatz, der über 25 % freie Fettsäure enthält, darf die Temperatur nicht mehr als 90 % betragen. Ganz frische Fette, wie Kokosöl, die nur wenig freie Fettsäuren enthalten, brauchen eine Temperatur von 98

---

[1]) D. R. P. Nr. 155 108.

bis 100° C. Bei Beobachtung dieser Wärmegrade tritt die Reaktion bei frischen Fetten nach 2 Stunden, bei Ansätzen, die viel freie Fettsäure enthalten, trotz der niedrigen Temperatur schon nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden ein. Das Eintreten der Reaktion macht sich dadurch bemerkbar, daß Dämpfe aufzusteigen beginnen. — Der Verlauf der Reaktion darf nicht durch Aufheben des Deckels gestört werden. — Am anderen Morgen kann aufgedeckt und die entstandene trockene, poröse Kalkseife, die locker wie Gebäck ist, ausgebracht und gemahlen werden. Hierzu hat sich die Heinzmannsche Spezialmühle mit großen Vorbrechern am besten bewährt. Zu ihrem Betrieb genügen bei 100 Umdrehungen in der Minute 3 bis 4 PS. Bei einer Verseifung von täglich nur 3 bis 4000 kg Fett ist zu empfehlen, die lockere, noch warme Kalkseife mit Spaten in die Mühle werfen zu lassen. Für größere Quantitäten lohnt sich die Anstellung eines Kalkseifenbaggers von Heinzmann, der die Kalkseife gleichmäßig und rasch auf die Mühle bringt.

Die Mahlung darf nicht zu grob sein, sonst läßt die Glyzerinausbeute zu wünschen übrig, und die Umsetzung der Kalkseife erfordert längeres Kochen; ist die Mahlung dagegen zu fein oder zu pulverig, so benetzt sich die Kalkseife schwerer, ballt sich zusammen und läßt das Glyzerinwasser nur langsam absickern. Die unteren Walzen der Mühle sollen so gestellt werden, daß sie ca. 3 mm Spielraum haben und Kalkseife von der Korngröße kristallisierten oder geriebenen Salzes fallen lassen.

**Entglyzerinisierung.** Zur Beförderung der gemahlenen Kalkseife in den „Entglyzerinisierungsturm" dient ein Baggerwerk, dessen Betrieb $^1/_2$ bis 1 PS erfordert. Dieser „Turm" ist ein dünnwandiger eiserner Zylinder, der ein Mannloch und einen Doppelboden besitzt. Der obere Boden besteht aus zwei gelochten eisernen Platten, die eine feine Sieb- oder Tucheinlage haben. Am unteren gewölbten Boden ist ein Ablaßhahn angebracht, der zwei Anschlüsse vereinigt. Die eine Leitung führt in die Glyzerineindampfpfanne und die andere in das Reservoir für schwaches Glyzerinwasser.

Der Entglyzerinierungsturm soll die zweieinhalbfache Menge des Fettansatzes fassen. Ein Turm für einen Fettansatz von 3000 kg soll z. B. 7,5 cbm Fassungsraum haben und in diesem Falle nicht über 4 m hoch sein.

Um täglich regelmäßig 3000 kg Fett verarbeiten zu können, sind zwei Verseifungseinrichtungen sowie zwei solcher Glyzerinauswaschungstürme erforderlich; es empfiehlt sich aber drei Türme zu benützen, um erstens alles Glyzerin zu gewinnen, und zweitens, einen gewissen Vorrat an Kalkseife aufzuspeichern. Nachdem die Kalkseife gemahlen und gleichzeitig in den Turm befördert ist, öffnet man den Dampfhahn, der zum Dampfstrahlapparat führt. Dieser saugt aus dem Reservoir schwaches Glyzerinwasser bzw. heißes reines Wasser und drückt es durch die Druckleitung auf den Entglyzerinierungsturm, wo am Ende der Leitung eine rotierende Brause angebracht ist. Die Brause beduscht von oben die Kalkseife gleich-

mäßig so lange, bis alle Kalkseife vom Wasser bedeckt ist. In der Regel sind hier 80 % des Fettansatzes heißes schwaches Glyzerinwasser bzw. reines Wasser erforderlich. Die so unter Wasser gesetzte Kalkseife (erste Dusche) läßt man über Nacht stehen. Am andern Morgen öffnet man den Hahn am Boden des Turms und läßt das Glyzerinwasser in die Eindampfpfanne laufen. Dieser erste Abzug liefert anfangs ein Glyzerinwasser von 6 bis 7° Bé (18 bis 20 % Glyzerin), das nach und nach schwächer wird und zuletzt mit 2° Bé abläuft. Der durchschnittliche Glyzeringehalt des ganzen ersten Abzugs beträgt, je nach dem Glyzeringehalt der Fette, 12 bis 16 % Glyzerin (4 bis 5° Bé). Fette mit einer Verseifungszahl von rund 200 ergeben durchschnittlich 10 bis 12 %, Kokos- und Palmkernöl (Verseifungszahl 240 bis 260) 15 bis 18 %iges Glyzerinwasser.

Nach Ablauf des ersten Abzugs erhält die Kalkseife eine zweite evtl. dritte Dusche von reinem Wasser, die am nächsten Morgen in das Reservoir für schwaches Glyzerinwasser abgelassen wird. Der Einfachheit wegen kann der zweite Abzug auch direkt mit dem Dampfstrahlapparat abgesaugt und auf den nächsten frisch gefüllten Turm gedrückt werden. Es ist darauf zu achten, daß der zweite bzw. letzte Abzug gut abläuft oder gut abgesaugt wird, damit die Kalkseife unten nicht naß bleibt.

Der erste Glyzerinabzug wird in der Eindampfpfanne ohne weiteres auf ca. 45 % Glyzeringehalt eingedampft. Wenn Kondenswasser zur Fabrikation verwendet wurde, so enthält das Glyzerin nur etwas $Ca(OH)_2$ und geringe Mengen Kalkseife. Der freie Ätzkalk kann schon während des Eindampfens durch Zugabe von etwas reiner Fettsäure in Form von Kalkseife ausgeschieden werden. Bei dieser Gelegenheit scheidet sich auch der größere Teil der vorher im Glyzerin enthaltenen Kalkseife mit aus. Das so behandelte Glyzerin wird darauf filtriert und kann im Vakuum auf 28° Bé fertig eingedampft werden. Wenn unreine Fette verarbeitet werden, so ist es notwendig, das halbeingedampfte Glyzerin außerdem noch mit schwefelsaurer Tonerde evtl. auch Oxalsäure zu behandeln, um die organischen Verunreinigungen und den Kalk vollständig auszufällen. Bei einigermaßen sachverständiger Behandlung resultiert ein hellgelbes Ia Saponifikat-Rohglyzerin, das bei einem spezifischen Gewicht von 1,24 89 bis 90 % Glyzerin, 0,6 bis 1 % organischen Rückstand und 0,2 bis 0,5 % Asche enthält. Es kann mit Entfärbungspulver oder Knochenkohle leicht heller gemacht werden. Tran und viel Leim und Eiweißstoff enthaltende Fette sind vor der Verseifung mit schwacher Schwefelsäure zu behandeln.

**Umsetzung der Kalkseife in Natronseife.** Die vom Glyzerin befreite Kalkseife wird durch das am Boden des Turmes befindliche Mannloch abgelassen und nach einem Seifenkessel befördert, in welchem ihre Umsetzung mit Soda zu Natronseife erfolgt. Dazu verwendet man am besten eine salzhaltige Sodalösung, die 18 bis 20 % mehr als die theoretisch notwendige Sodamenge enthält, mit der doppelten Menge Wasser und 5 % des Fettansatzes

Gewerbesalz. Nachdem diese Lösung in dem Seifenkessel, dessen Fassungsraum etwa das Dreifache des Fettansatzes betragen soll, zum Kochen gebracht ist, wird die Kalkseife langsam über einen Streutrichter eingestreut. Während die Masse weiter siedet, geht die Umsetzung ohne jede stürmische Reaktion meist in 2 bis 3 Stunden zu Ende. Sobald Kalkseifenteilchen in der kochenden Masse nicht mehr sichtbar sind, wird die Natronseife ausgesalzen und danach einer ca. zwölfstündigen Ruhe überlassen. Die Unterlauge und der Kalziumkarbonatschlamm haben sich dann abgesetzt und werden in besondere Behälter abgezogen. Der Kalkschlamm wird mit heißem Wasser übersprengt und evtl. unter Zusatz von etwas Ätzlauge so weit verdünnt, daß sich die darin noch befindliche Natronseife zu einem dünnen, nicht zu zähen Seifenleim lösen kann. Hierauf wird der Kalk mit Hilfe einer Filterpresse abfiltriert und mit heißem Wasser ausgelaugt. Er hinterbleibt dann als ein trockener Kuchen, der bei richtigem Arbeiten höchstens 1 % Seife enthält und wieder gebrannt und von neuem verwendet werden kann. Die salzhaltige Unterlauge kann beim nächsten Sude wieder verwendet werden.

Die Umsetzung der Kalkseife mit Kaliumkarbonat (Pottasche) zu Schmierseife bietet noch Schwierigkeiten.

### f) Vergleichung der verschiedenen Fettspaltungsverfahren miteinander.

Wenn wir die verschiedenen Fettspaltungsverfahren untereinander vergleichen, so ergibt sich, daß jedes seine Vorteile und jedes seine Nachteile hat und man nicht das eine oder das andere als das unter allen Umständen beste empfehlen kann. Welches Verfahren im Einzelfalle vorzuziehen ist, hängt ganz von den gegebenen Verhältnissen ab.

Das **Autoklavenverfahren** liefert gute Rohmaterialien, vorausgesetzt, gute Fettsäuren und tadelloses Glyzerin. Die Hauptschattenseiten bei der Autoklavenverseifung sind die hohen Anlagekosten, da der Autoklav aus Kupfer sein muß, und die starke Abnutzung der verbleiten Gefäße, in denen die Kalk-, Magnesia- oder Zinkseife durch Schwefelsäure zersetzt wird, häufige Reparaturen bzw. Erneuerung nötig macht. Die Arbeit am Autoklav erfordert große Sorgfalt. Trotz der hohen Temperatur, die bei 6 Atm. 160° C beträgt, erhält man im Autoklaven hellere Fettsäuren als beim Twitchellverfahren. Mit dem Autoklaven ist es möglich, in 24 Stunden zwei, ja, wenn nötig, drei Chargen mit großer Sicherheit zu spalten, eine Leistungsfähigkeit, die kein anderes Verfahren erreicht. Bei zwei Chargen ist der Spaltungsgrad unschwer auf 90 bis 95 % freie Fettsäuren zu bringen, während man bei drei Chargen nur bis 85 % freie Fettsäuren rechnen kann. Das durch die Autoklavenverseifung gewonnene Glyzerin ist sehr rein. Für eine Fabrik, die keine Hochdruckdampfkessel besitzt und für die Spaltungsanlage auch keinen solchen aufstellen will, verbietet sich das Verfahren ohne weiteres. Bei den heutigen Kupferpreisen ist die Errichtung einer Autoklaven-Fett-

spaltung einfach unmöglich, da man wegen der hohen Abschreibungen mit den übrigen Spaltverfahren nicht konkurrieren kann.

Die **Schwefelsäureverseifung** hat nicht mehr die Bedeutung wie früher. Die bei diesem Verfahren, das nur in Stearinfabriken zur Anwendung gelangt, gewonnenen Nebenprodukte, Glyzerin und Olein, lassen an Qualität sehr zu wünschen übrig. Die saure Verseifung kommt heute fast nur noch im sogenannten gemischten Verfahren zur Ausführung.

Das **Twitchellverfahren**, durchgeführt mit Pfeilringspalter oder Kontaktspalter, empfiehlt sich vor allem durch seine niedrigen Anlagekosten sowie dadurch, daß es unter gewöhnlichem Druck durchgeführt wird und keinen Hochdruckkessel benötigt, da nur Kochdampf verwendet wird. Allerdings muß ein Niederdruckkessel auch des Nachts bedient werden, um die Spaltung nicht unterbrechen zu müssen. Da die Temperatur 100° C nicht übersteigt, sind die Fettsäuren verhältnismäßig hell. Früher wurde öfter geklagt, daß das durch das Twitchellverfahren gewonnene Glyzerin weniger rein sei als das aus der Autoklavenverseifung hervorgegangene, eine Klage, die wohl längst verstummt ist. Bei richtiger Reinigung des Glyzerinwassers erhält man ein einwandfreies Rohglyzerin, das nur bis 0,30 % Asche beim Verglühen hinterläßt. Die Hauptschattenseite des Twitchellverfahrens liegt in der langen Spaltungsdauer, indem man zur vollständigen Durchführung einer Operation zwei Tage rechnen muß. Eine Forcierung des Betriebes ist beim Twitchellverfahren nicht ausführbar, da die Spaltung notwendig eine gewisse Zeit zur Kochung braucht. Für Spaltbetriebe, die sich neu einrichten wollen, kommt heute wohl nur die Twitchellspaltung in Betracht.

Der Hauptvorteil der **fermentativen** oder **enzymatischen Fettspaltung** liegt darin, daß das Verfahren bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt wird, sehr schöne Fettsäuren liefert, sowie, daß eine sehr einfache Apparatur erforderlich ist. Die Hauptschattenseite des Verfahrens liegt in der sogenannten Mittelschicht. Wenn man auch durch Zentrifugieren den größten Teil der darin enthaltenen Fettsäuren gewinnen kann, so bleiben doch immer noch einige Prozente zurück, die nur durch Verseifung nutzbar gemacht werden können. Aus diesem Grunde kommt das Verfahren für eine Fabrik, die Fettsäuren zum Verkauf erzeugt, nicht in Frage und ist nur für die Seifenfabriken geeignet, die die gewonnenen Fettsäuren selbst verarbeiten. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß sich Fette mit hohem Schmelzpunkt, wie Talg und Palmöl, schlecht damit verarbeiten lassen, sowie, daß aus dem Ferment Eiweißstoffe in das Glyzerinwasser übergehen und es verunreinigen, die selbst durch sorgfältigste Reinigung nicht vollständig zu entfernen sind. Der Spaltungsgrad ist schwer über 90 % freie Fettsäuren zu bringen. Für Betriebe, für welche die angeführten Nachteile nicht von Bedeutung sind, ist die fermentative Fettspaltung wegen ihrer Einfachheit und Billigkeit zu empfehlen.

Das **Krebitzverfahren** ist kein Fettspaltungs-, sondern ein Verseifungsverfahren und eignet sich nur für solche Betriebe, die imstande sind, die gewonnene Kalkseife auf Alkaliseife zu verarbeiten, also nur für Seifenfabriken, im besonderen für Toiletteseifenfabriken.

Ein großer Vorzug des Verfahrens liegt darin, daß die sämtlichen Operationen in eisernen Gefäßen ausgeführt werden können. Die Herstellung der Kalkseife und das Auswaschen des Glyzerins aus ihr bietet keine Schwierigkeiten, wenn die von Krebitz gegebenen Vorschriften genau eingehalten werden, dagegen ist die Umsetzung der Kalkseife mit Soda in Natronseife eine Operation, die mit großer Aufmerksamkeit und Sorgfalt gehandhabt werden muß, da der Kalkschlamm hartnäckig Seife zurückhält und nur bei sorgsamstem Auswaschen verhindert wird, daß wertvolle Stoffe mit dem Kalkschlamm verloren gehen. Sehr lästig ist das bei der Umsetzung der Kalkseife sich ergebende Abfallprodukt, der kohlensaure Kalk, der aber bei richtiger Ausführung des Verfahrens nicht in breiiger Form, sondern in festen Kuchen, die leichter verwertbar sind, erhalten wird. Die nach dem Krebitzverfahren gewonnenen Seifen sind sehr hell, weshalb das Verfahren gern zur Anfertigung von Grundseife für pilierte Toiletteseife benutzt wird. Das gewonnene Glyzerinwasser ist rein und gibt, eingedampft, ein gutes Rohglyzerin.

## g) Die Verdampfung von Glyzerinwasser auf Rohglyzerin.

### α) Die Verdampfung in offenen Gefäßen.

Diese erfolgt wirtschaftlicherweise im Vakuum. In offenen Behältern läßt sich Rohglyzerin nur bis auf etwa 50% Reinglyzerin ohne nennenswerte Verluste eindicken. Darüber hinaus ziehen beträchtliche Mengen Glyzerin mit den Wasserdämpfen ab, die nicht selten bis 10% Verlust ergeben. Sie lassen sich vermindern, wenn vorgedämpftes Glyzerin mit 16 bis 17° Bé in eine Verdampfpfanne gebracht und diese mit einer dicht aufsitzenden Haube verbunden wird, an deren höchster Stelle ein mehrere Meter senkrecht hochgehender Brüdenabzug ins Freie führt. Die Verdampfung geht wohl etwas langsam, da ein Teil des Brüdens wieder kondensiert, aber mit diesem Teile wird flüchtig gewordenes Glyzerin niedergeschlagen, welches bei offenen Pfannen verloren ginge. Für das Abdampfen im offenen Behälter benutzt man gewöhnlich mit Blei ausgeschlagene und mit kupfernen Schlangen versehene, flache, eiserne Pfannen. Zum Heizen dient meist Abdampf.

Eine wesentliche Verbesserung offener Abdampfvorrichtungen bedeutet der in Abb. 18 abgebildete, von Léon Droux konstruierte Evaporator. Der Apparat besteht aus dem rotierenden metallenen Zylinder $AB$, an dem sich die hohlen Achsen $SS$ befinden. Durch sie tritt der Dampf ein und nachher wieder aus. Eine Anzahl Rippen, die sich auf dem Zylinder befinden, erhöhen die

Heizfläche ganz bedeutend, der Zylinder taucht in die Flüssigkeit, die verdampft werden soll, ein. Durch eine aus der Zeichnung ersichtliche Vorrichtung wird der Zylinder in langsame Umdrehung gesetzt und ist dann bei jeder Umdrehung mit einer Schicht der Flüssigkeit bedeckt, die infolge ihrer dünnen Lage auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht verdampft. Das Dampfkondensat fließt bei *Z* ab. Man kann bei niedriger Temperatur und auch mit abgehenden Dämpfen arbeiten. Die Salze, die sich an der Oberfläche des Zylinders absetzen, können mit Hilfe eines Hammers leicht entfernt werden.

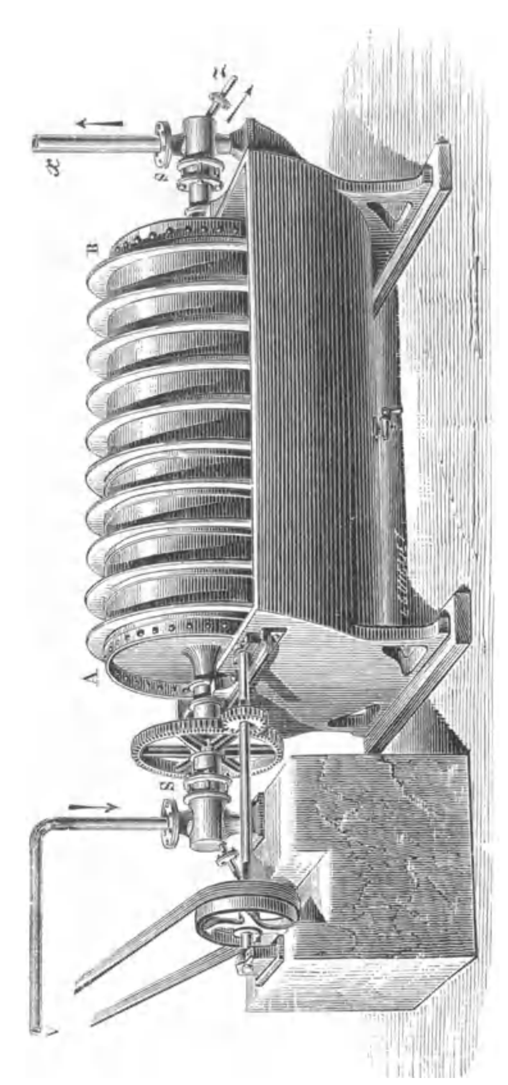


Abb. 18. Verdampfapparat für Glyzerinwasser nach L. Droux, Paris.

Eine ähnliche Konstruktion ist unter dem Namen „Wetzelpfanne“ längere Zeit in England im Gebrauch gewesen.

Wenn der Salzgehalt des Glyzerinwassers von der Autoklavenverseifung auch nicht hoch ist, so steigert er sich mit der Konzentration und erreicht in dem auf 28° Bé eingedampften Glyzerin doch immerhin eine nennenswerte Menge. Ist der Bestand an solchen Salzen schon von vornherein hoch, so fällt beim Eindampfen ein Teil der Salze aus und inkrustiert die Heizschlange.

Sind auch noch so gute Einrichtungen vorhanden, und wird auch noch so sorgfältig gearbeitet, so sind doch stets Salze im Glyzerinwasser gelöst, die teils aus dem zur Autoklavierung dienenden Wasser stammen, teils durch andere Umstände wie durch das Spaltmittel oder durch die Vorreinigung hineingekommen sind.

### β) Die Verdampfung im Vakuum.

Vielfach wird heute im Vakuum konzentriert, was ja ohne Zweifel am rationellsten ist. Zu dem Zweck wurden verschiedene Systeme konstruiert, worauf wir weiter unten näher eingehen.

Wird die Konzentration in Vakuumapparate verlegt, so erniedrigt man den Siedepunkt, spart also Kohle und vermindert die Glyzerinverluste, da erst bei 80° C im Vakuum Spuren Glyzerin mit dem Brüden ziehen. Da aber von da an die Temperatur des Rohglyzerins im Vakuum rasch steigt, wird die Zeit, während welcher Verluste auftreten, so verkürzt, daß letztere kaum nennenswert sind (vgl. S. 225). Durch Beibehaltung einer niedrigen Temperatur verfärbt sich Rohglyzerin auch weniger als in offenen Pfannen.

Eine Glyzerinwasserverdampfanlage (s. Abb. 22) besteht aus

dem Verdampfkörper mit Schaumvorlage,
dem Einspritzkondensator und
der Vakuumpumpe.

Von den **Verdampfkörpern** wählt man die stehende Form, da Glyzerin doch eine zum Schäumen neigende Flüssigkeit vorstellt. Die Erhitzung des Kochgutes kann durch Spiralschlangen oder Heizröhren geschehen. Jene lassen keine so große Heizfläche in den Verdampfern unterbringen; dafür kann die Inkrustation nie in großer Stärke auftreten, da sie, durch plötzliche Abkühlung von zugezogenem Glyzerinwasser oder auch durch schwaches Schütteln, hervorgerufen durch die Wallungen des Kochgutes, in Form von Schalen von den Heizschlangen abfällt. Heizröhren gestatten, eine größere Heizfläche unterzubringen, doch sind die Inkrustationen schwieriger zu beseitigen. Anlaß zur Inkrustation geben die löslichen Kalksalze, vornehmlich Gips. Dieser belegt die Heizfläche mit einer steinartigen Schicht, die eine Wärmeübertragung sogar ausschließen kann. Befindet sich das Glyzerinwasser während der Eindickung auf 28° Bé ständig in kalkalkalischem Zustande, so ist die Inkrustation locker, geringer, und die Wärmeübertragung dann auch gegen das Ende der Konzentration nicht wesentlich gestört. Der meist nur breiige Belag wird vom Glyzerinwasser der neuen Charge gleich gelockert und von der Heizfläche weggespült, oder springt als Schale von ihr los. — Notwendig bleibt trotz alledem eine gründliche Säuberung der Heizfläche in bestimmten Zeitabschnitten.

Die Verdampfapparate sind aus Eisen, seltener aus Kupfer hergestellt. Eisen genügt dazu vollständig. Um Wärmeverluste durch Strahlung zu vermeiden, ist der Verdampfkörper isoliert.

An Armaturen sind außer reichlichen Schaugläsern ein Flüssigkeitsanzeiger, Thermometer, Vakuummeter, Entlüftungshahn und Probeablaßhahn sowie ein Sicherheitsventil vorhanden.

Auf dem Wege der Brüdenführung vom Verdampfer zur Kondensation ist eine **Vorlage** (Übersteiger) hart an dem Verdampfkörper eingeschaltet. Mechanisch mitgerissene Glyzerinwasserteilchen werden hier durch Prellbleche oder Schneckenwindungen, welche die Vorlage

ausfüllen, zurückgehalten und in den Flüssigkeitsraum des Verdampfers zurückgeleitet. Die Brüdenleitung bis zum Kondensator wird aus stärkerem Eisen, allenfalls Gußeisen, gewählt, da sie abgespaltenen flüchtigen Fettsäuren und auch der im Brüden enthaltenen Kohlensäure besonders ausgesetzt ist.

Durch die Brüdenleitung erreichen die Brüden den **Einspritzkondensator.** Dieser kann entweder mit der Luftpumpe unmittelbar verbunden, oder barometrisch sein; an ihn schließt die Leitung einer Trockenluftpumpe. Man spricht von einem barometrischen Kondensator, weil das mindest 10 m lange Wasserabfallrohr, welches an dem Einspritzkondensator angebracht ist, mit der darin enthaltenen Wassersäule dem atmosphärischen Luftdrucke das Gleichgewicht hält, also gewissermaßen ein Barometer vorstellt. Die Temperatur dieses Abfallwassers (Brüden- und Einspritzwasser) steht mit dem jeweiligen Vakuum der Anlage in einem bestimmten Verhältnisse. Die Temperatur des Abfallwassers soll daher so niedrig gehalten sein, daß die Luftleere des Kondensators nicht unter der Dampfspannung des Abfallwassers zu leiden hat. Abb. 19 zeigt die allgemeine Anordnung einer barometrischen Kondensation in Verbindung mit einer Trockenluftpumpe.

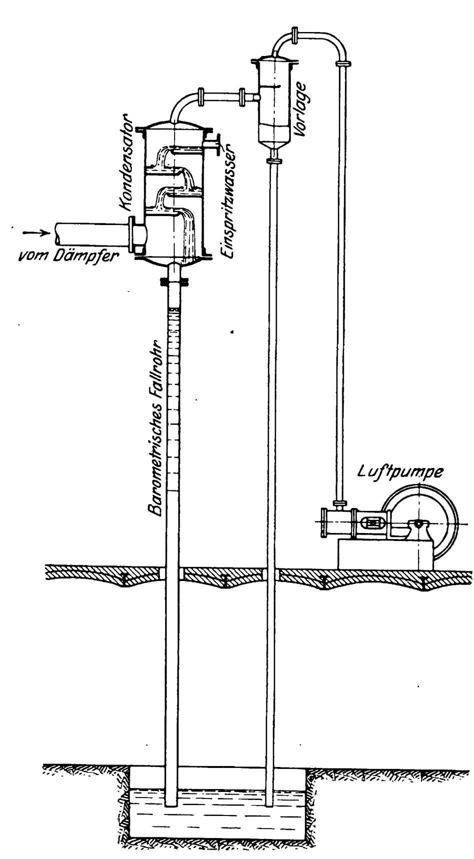



Abb. 19. Barometrische Kondensation.

Man gibt in der Praxis den Grad des Vakuum in cm Quecksilbersäule an. Ist die Luftleere vollkommen, d. h. jede Luft aus der Vakuumanlage entfernt worden, so zeigt das Vakuummeter 76 cm; unter atmosphärischem Luftdrucke steht der Zeiger auf 0. Die vollkommene Luftleere erreicht man in den Betrieben nicht, da der Brüden und die Luft, die im Einspritzwasser und im zugezogenen Glyzerinwasser enthalten sind, dagegen wirken. Glyzerinwasser siedet unter einem Vakuum von 70 cm schon bei etwa $60^{0}$ C.

Um das Vakuum von 70 cm zu erhalten, genügt die Kondensation der Brüden allein nicht; es müssen auch noch die unkonden-

sierbaren Gase, vornehmlich mit dem Einspritzwasser zugeführte Luft, durch Absaugen mit einer **Vakuumpumpe** entfernt werden. Davon gibt es zwei Arten, Naßluftpumpe und Trockenluftpumpe. Jene (Abb. 20) ist mit dem Kondensator unmittelbar verbunden, so daß diese die Wegschaffung des Einspritzwassers, der kondensierten Brüden und der unkondensierten Gase zu besorgen hat.

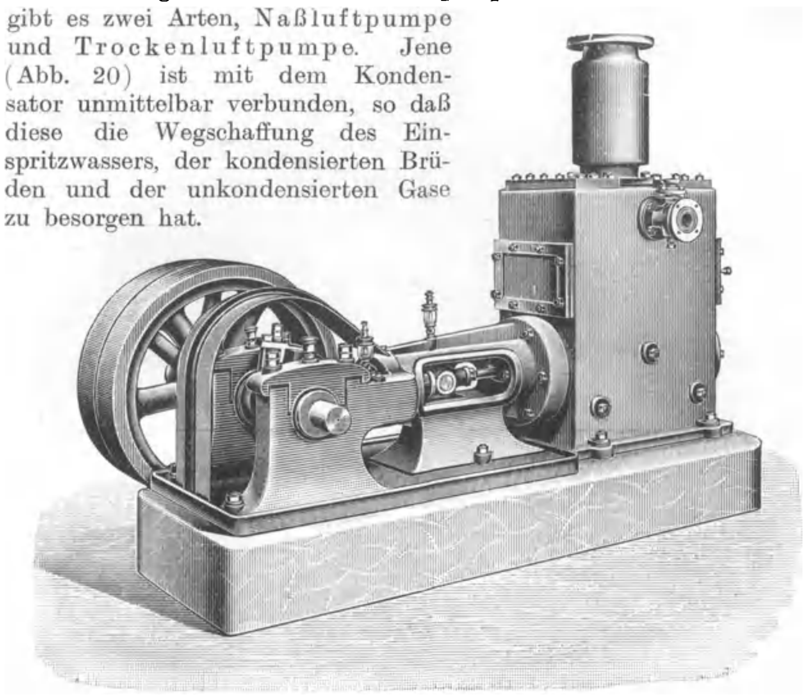


Abb. 20. Naßluftpumpe.

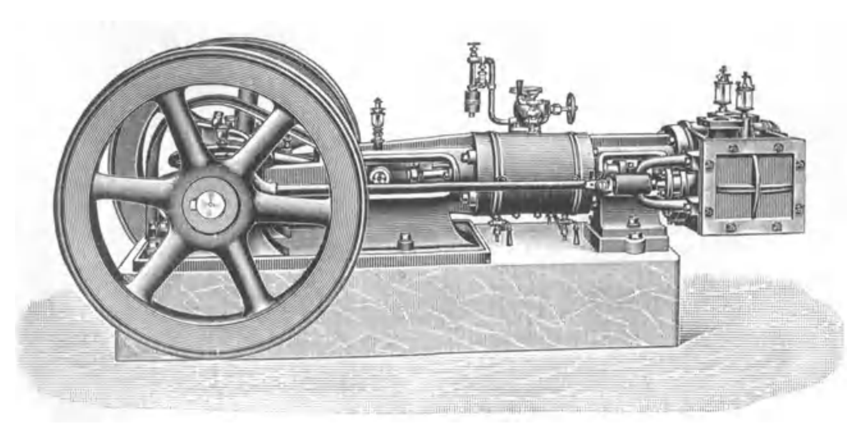
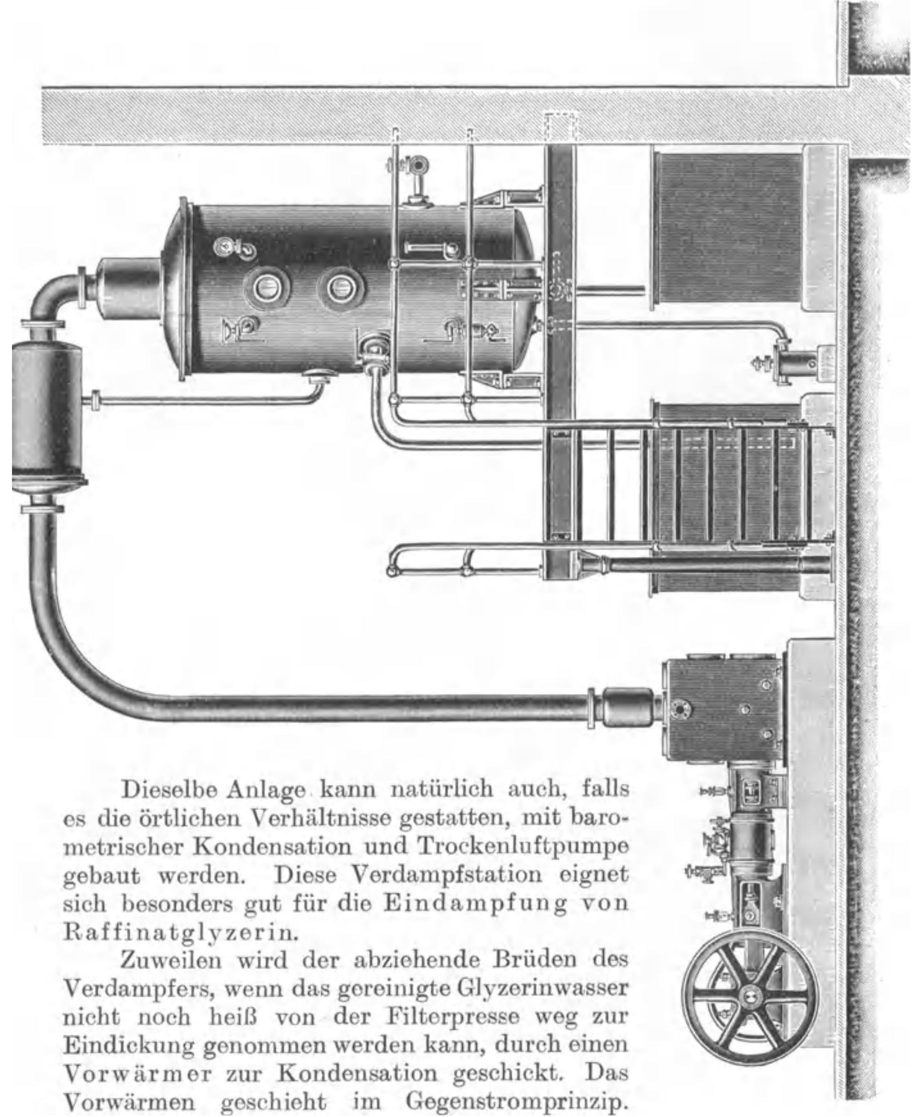


Abb. 21. Trockenluftpumpe.

Diese Art der Kondensation (Mischkondensation) ist unwirtschaftlicher als die barometrische, weil sie eine größere Kühlwassermenge und deshalb eine größere Luftpumpe mit größerem Kraftverbrauch erfordert.

Abb. 21 stellt eine Trockenluftpumpe mit Dampfbetrieb von der Firma C. E. Rost & Co., Dresden, vor.

Die Verbindung einer Naßluftpumpe mit einem Glyzerinwasserverdampfer samt Schaumvorlage zeigt Abb. 22.



Dieselbe Anlage kann natürlich auch, falls es die örtlichen Verhältnisse gestatten, mit barometrischer Kondensation und Trockenluftpumpe gebaut werden. Diese Verdampfstation eignet sich besonders gut für die Eindampfung von Raffinatglyzerin.

Zuweilen wird der abziehende Brüden des Verdampfers, wenn das gereinigte Glyzerinwasser nicht noch heiß von der Filterpresse weg zur Eindickung genommen werden kann, durch einen Vorwärmer zur Kondensation geschickt. Das Vorwärmen geschieht im Gegenstromprinzip. Ein solcher Vorwärmer in Verbindung mit dem Verdampfapparat ist in Abb. 23 wiedergegeben. Die heißen Abdämpfe geben in diesem Falle einen Teil ihrer Wärme an das in den Verdampfer gelangende Glyzerinwasser ab. Der Vorwärmer *V* enthält ein

Rohrbündel, durch das Glyzerinwasser bei *a* eintritt und bei *b* den Vorwärmer verläßt. Der heiße Brüden des Verdampfers umzieht diese Heizrohre in entgegengesetzter Richtung und erwärmt das Kochgut auf 50 bis 60° C, tritt also bei *A* in den Vorwärmer ein und verläßt ihn bei *B*, um dann erst in den Einspritzkondensator zu gelangen. Die Einsaugleitung geht also vom Glyzerinvorratsbehälter über *a* und *b* zum Verdampfkörper. Die Schaumvorlage zu dem Verdampfer ist über diesen gelagert, als Heizsystem sind Siederohre gewählt.

Beim Eindampfen von Glyzerinwasser verfährt man in der Weise, daß gereinigtes Glyzerinwasser so lange in den Verdampfer eingezogen und verdampft wird, bis ein Rohglyzerin von spez. Gew. 1,24 bei 15° C, d. i. 28° Bé erreicht ist und zwar in der Menge, wie sie dem Größenverhältnisse des Verdampfapparates entspricht. Die Temperatur steigt von 50 bis 60° C Anfangs-Kochtemperatur allmählich und beträgt bei obiger Dichte 95 bis 100° C. Vom Verdampfer weg enthält das Rohglyzerin Gips gelöst und ausgeschieden, wovon noch heiß gefiltert wird. Die in der Filterpresse bleibenden Filterkuchen bestehen vorwiegend aus Gips, sie werden mit heißem Wasser entsüßt und dieses Wasser dem Verdampfer wieder zugeführt. Eine gewisse Alkalität bleibt bestehen und ist bei weiterer Verarbeitung (Destillation) erforderlich. Gutes Saponifikat-Rohglyzerin soll unter 0,5 % Asche und unter 1 % Trockenrückstand haben. Die Farbe ist meist strohgelb.

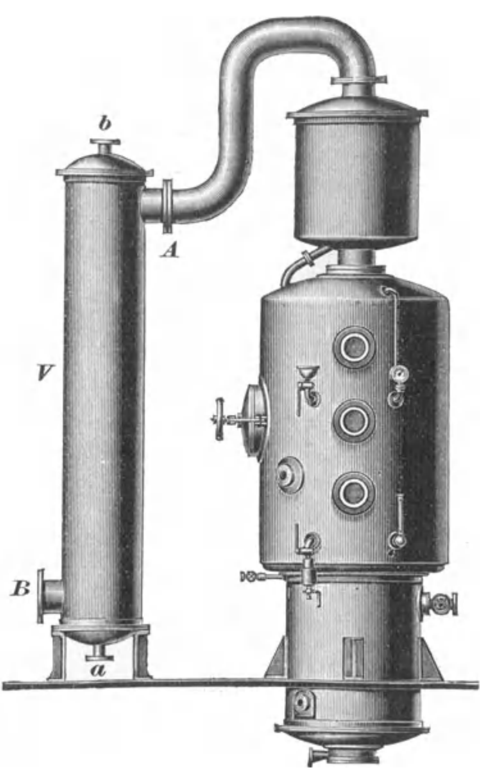



Abb. 23. Vakuumverdampfapparat in Verbindung mit einem Vorwärmer von C. E. Rost & Co., Dresden.

Der Kohlenverbrauch der Glyzerinwasserverdampfung richtet sich je nach der Wirtschaftlichkeit und der Führung der Verdampfungsanlage; er beträgt im Durchschnitte für 100 kg handelsüblichen 28-Bé-grädigen Rohglyzerins, aus 5-Bé-grädigem Glyzerinwasser hergestellt, 65 kg Kohle von fünffacher Verdampfung.

**Die verschiedenen Arten Verdampfkörper.** Von den vielen Arten Verdampfern, die in der Glyzerinindustrie Verwendung finden

erfüllt eigentlich jedes System seinen Zweck gleich gut, falls bei der Anschaffung des Verdampfers auch auf die Quanten Rücksicht genommen wurde, die zu verdampfen sind. Es hat gar keinen Zweck, für eine tägliche Produktion von 500 kg Rohglyzerin einen Schnellverdampfer mit täglicher Leistung von 2000 kg Rohglyzerin anzuschaffen. Dazu genügt ein kleiner stehender Verdampfer mit Schlangenrohr- oder Heizrohrsystem.

In Abb. 24[1]) ist ein Verdampfer mit Heizrohrsystem im Schnitte skizziert. Um eine Zirkulation, eine geregelte Flüssigkeitsbewegung zu bekommen, die zur ökonomischen Ausnutzung der Wärme notwendig ist, wird in der Mitte des Heizkörpers ein erweitertes Rohr angebracht von einem solchen Durchmesser, daß das Glyzerinwasser in dem Rohre nicht zum Sieden kommt. Die durch das Verdampfen schwerer gewordene Flüssigkeit fällt vom Verdampfraum aus durch das Zentralrohr nach dem unter dem Heizkörper befindlichen Raum, treibt hierdurch aus diesem wieder andere Flüssigkeit durch die Siederohre nach oben, worauf die letztere durch das Verdampfen schwerer wird und ihrerseits wieder nach unten sinkt, und sich das Spiel so wiederholt.

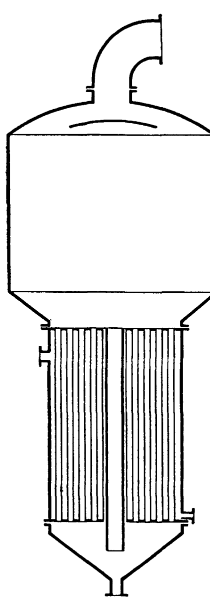


Abb. 24. Verdampfkörper mit Heizrohrsystem.

Bei der Verdampfung in stehenden Heizkörpern sollte das Verhältnis des Durchmessers des Heizkörpers zu dessen Höhe wie 1 : 1,6 nicht übersteigen, da sonst die mit der Wärmeübertragung verbundene Auftriebsenergie eine größere sein muß, um die Widerstandshöhe zu überwinden. Die Widerstände sind nicht nur als Reibungen des Kochgutes in der Heizfläche, sondern auch im Flüssigkeitsdrucke des Kochgutes zu suchen. In Würdigung dieser Nachteile, die sich gegen die Auftriebsenergie richten, verlegt man heute schon die Erhitzung des Kochgutes außerhalb des Kochers. So wurden in den letzten 10 Jahren auch Verdampfapparate in die Glyzerinindustrie eingeführt, welche den Heizkörper vom Verdampfer getrennt führen. Die Maschinenbau-A.-G. „Golzern-Grimma" in Grimma (Sachsen) liefert einen solchen von ihr patentierten „Schnellverdampfer", den wir in Abb. 25 wiedergeben.

Die Wirkungsweise ist im Bilde deutlich abzusehen. Der rasche Umlauf der zu verdampfenden Unterlauge ergibt hohe Leistung und vermindert, was auch wesentlich ist, die Bildung von Inkrustationen. Treten diese doch auf, so erleichtert die wagrecht gelegene Heizkammer die Reinigung außerordentlich, denn nach Wegnahme des angeschraubten Heizkammerbodens liegen die Röhren frei.

[1]) Keutgen, Seifenfabrikant 1916, S. 428.

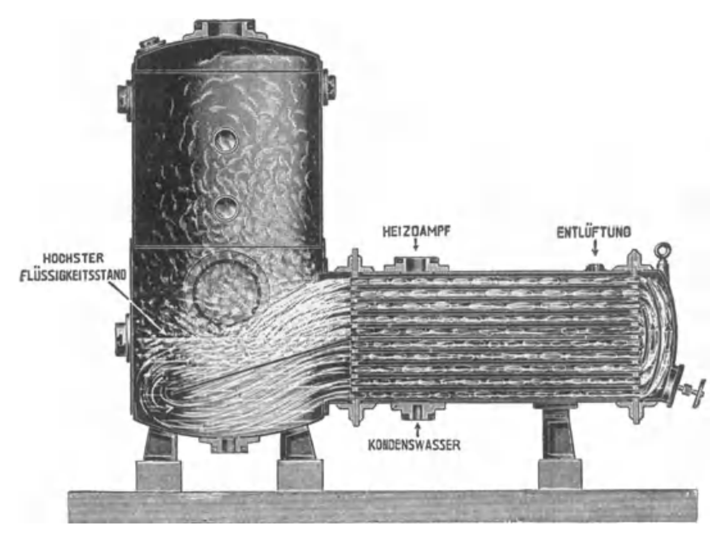



Abb. 25. Schnitt durch den Schnellverdampfer, System Grimma.

Der liegende Heizkörper schließt an einen stehenden Zylinder, den Verdampfer, an. Ersterer ist durch eine Scheidewand geteilt, durch welche dem Heizdampfe der Weg gewiesen wird. Dieser heizt erst die Rohre der oberen Hälfte des Heizzylinders und wird dann durch die Scheidewand gezwungen, in die untere Hälfte zu treten, um auch dort das Kochgut in den Rohren zu beheizen. Das Kochgut folgt dem Vakuum und wird im Gegenstrom vom Boden des Verdampfers durch die Heizröhren des liegenden Zylinders mit großer Geschwindigkeit durchgezogen. Der Brüden trennt sich im stehenden Zylinder, die Flüssigkeit tritt neuerdings in den Heizraum und wiederholt dies so lange, bis diese Rohglyzerinstärke 28$^0$ Bé bekommen hat, worauf das fertige Rohglyzerin vom Boden des Verdampfers abgezogen werden kann.

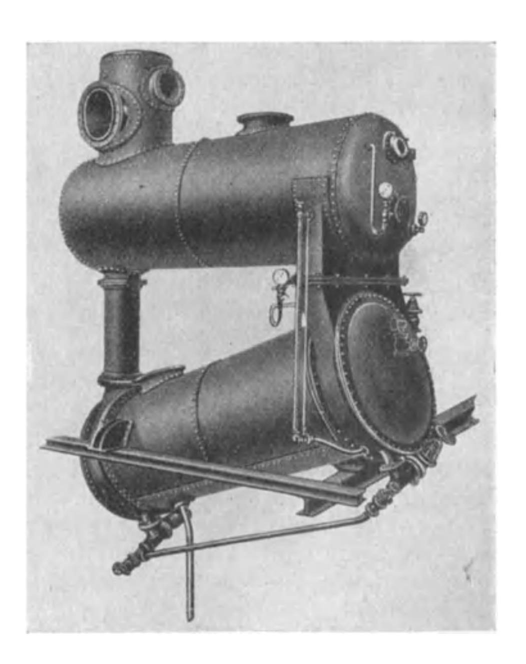


Abb. 26. Verdampfer „Brandt“.

In der Wirkungsweise ähnlich ist der Schnell-Zirkulations-Vakuum-

verdampfer der Firma G. Sauerbrey, Maschinenfabrik A.-G. in Straßburg. (Siehe Unterlaugenverdampfung.)

Der Verdampfer Patent „Brandt" der Firma Munk & Schmitz in Köln-Poll (Abb. 26) besitzt auch die Trennung von Heiz- und Verdampfraum, wobei aber die Zirkulation durch die schräge Stellung des Heizraumes noch unterstützt wird. (Siehe auch Unterlaugenverdampfung.)

Wie überall dort, wo es sich darum handelt, große Mengen Wasser zu verdampfen und die Wärme des Brüden auszunützen, ist man auch in der Fettindustrie, insbesonders bei der Verdampfung von glyzerinhaltigen Wässern, bemüht, die Eindampfung im Zwei- oder Dreikörpersystem durchzuführen. (Siehe Unterlaugenverdampfung.)

**Schaumvorlage** oder Saftfänger, auch Übersteiger genannt, sind meist kleine Gefäße, aus starkem Eisenblech hergestellt, entweder liegend oder stehend hart an den Verdampfer angeschlossen, mit der Bestimmung, mechanisch mitgerissene Kochgutteilchen aus dem Brüden auf dem Wege vom Verdampfer zur Kondensation abzuhalten und sie in den Flüssigkeitsraum des Verdampfkörpers zurückzuführen. Ein guter Saftfänger ist daher eine Notwendigkeit, wenn kein Glyzerinverlust durch Schäumen des Kochgutes eintreten soll. Durch Verringerung der Geschwindigkeit und Richtungsänderung des Brüdenstromes gibt er mitgerissene Flüssigkeitsteilchen ab, die sich am Boden der Vorlage sammeln, während der dampfförmige Teil des Brüden weiter zum Einspritzkondensator geht. Die Abbildungen 27 und 28 stellen einfache aber gut wirkende Schaumvorlagen im Schnitte vor. Der Brüden tritt vom Verdampfer weg bei $a$ ein, bei $b$ aus. Bei $V$ läuft die zurückgehaltene Flüssigkeit dem Flüssigkeitsraume des Verdampfers zu. $P$ ist eine Prellwand.

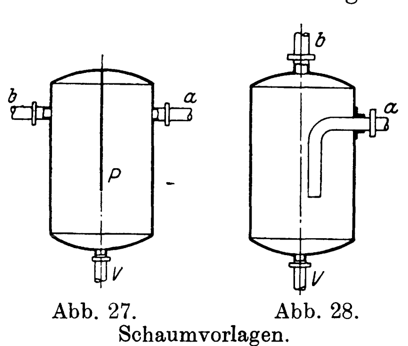


Abb. 27. Abb. 28.
Schaumvorlagen.

## 5. Die Gewinnung von Glyzerin bei der Fabrikation von Türkischrotöl.

Die „Türkischrotöle" sind Ölbeizen, die in der Textilindustrie Verwendung finden. Sie dienen zur Imprägnierung der Baumwollfaser, um sie für gewisse Farblacke aufnahmefähig zu machen. In erster Linie wurden diese Ölbeizen zur Herstellung des „Türkischrot" benutzt, einer besonders schönen und echten Farbe, die früher aus Krapprot, heute aus Alizarin auf Kalk-Tonerdebeizen hergestellt wird. Von dieser Hauptverwendung her bezeichnet man die Ölbeizen als „Türkischrotöle". Sie werden durch Behandlung neutraler Tri-

glyzeride, besonders von Rizinusöl, mit Schwefelsäure von 66° Bé erhalten. Bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das Öl tritt eine bedeutende Temperaturerhöhung ein, welche zur Folge hat, daß bei nicht genügender Kühlung ein erheblicher Teil des Glyzerins zersetzt wird. Um diese Kühlung zu bewirken, hat sich das Syndicat des Producteurs de Glycérine folgendes Verfahren patentieren lassen[1]): Das Öl wird in einen ausgebleiten Behälter gebracht, welcher mit einer Bleischlange versehen ist, die von Kühlwasser durchströmt wird. Die Schwefelsäure läßt man durch ein Rohr einfließen und reguliert ihren Zufluß so, daß die Temperatur der Mischung niemals 35° C übersteigt. Sobald die Reaktion beendigt ist, wird das Rotöl in einen größern, ebenfalls verbleiten Kessel übergeführt und darin unter kräftigem Rühren mit Wasser gewaschen. Das Öl wird dann durch Dekantieren entfernt und die zurückgebliebene Glyzerinlösung neutralisiert, gereinigt und in üblicher Weise konzentriert. Ob das Verfahren Eingang gefunden hat, ist nicht bekannt geworden.

## 6. Die Glyzeringewinnung aus den Unterlaugen der Seifenfabriken.

**Die Seifen.** Die gewöhnlichen Seifen des Handels sind im wesentlichen Gemenge der Kali- oder Natronsalze der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure und, wenn Kokosöl oder Palmkernöl verwendet wurde, auch der Laurinsäure und Myristinsäure.

Sie sind löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Die alkoholischen Lösungen sind durchsichtig und filtrierbar. Bei einem gewissen Konzentrationsgrade erstarren sie zu einer Gallerte; eine solche ist der aus Weingeist, Seife, Kampfer usw. bereitete Opodeldoc. Werden die alkoholischen Lösungen zur Trockene verdunstet, so hinterlassen sie die Seife als eine klare, durchsichtige, feste Masse, frei von kristallinischen Beimengungen.

Im wasserfreien Zustande sind die Seifen außerordentlich hygroskopisch, und zwar die Kaliseifen, die aus der Luft 30% (stearinsaures Kali) bis 162% (ölsaures Kali) Wasser aufnehmen können, in weit höherm Maße als die Natronseifen, die höchstens 12% (ölsaures Natron) aufzunehmen imstande sind[2]).

Das Verhalten der Seifen zu Wasser ist ein eigentümliches. Während sie sich in kochendem Wasser vollkommen klar lösen, ist eine kalt bereitete Lösung nicht vollkommen klar, sondern eigentümlich trübe, opalisierend. Hängt man nach Knapp[3]) ein Stück Seife in einem Drahtgewebe oder Zeug in ein tiefes Gefäß mit kaltem Wasser ein, so daß es eben unter dem Spiegel des Wassers eintaucht, so geht allmählich ein gewisser Betrag von dem Bestande der Seife in klare Lösung, während der Rest als ein zusammenhängendes Stück von

[1]) Franz. P. Nr. 349380.
[2]) Chemische Technologie der Fette, Öle, Wachse usw., Leipzig 1911, S. 100.
[3]) Lehrbuch der chemischen Technologie, Bd. 1, Abt. 2, 2. Aufl., S. 625, Braunschweig.

der ursprünglichen Form zurückbleibt. Dieser unlösliche Rückstand, der sich erhält, auch wenn man das Wasser wiederholt erneuert, sieht holzähnlich, faserig aus und ist gleichsam ein Gerippe der ursprünglichen Seifenmasse. Übergießt man ein Stück Seife einfach mit kaltem Wasser, so zergeht sie nach öfterem Schütteln oder Rühren zu einer weißlichen, milchigen, undurchsichtigen Masse, in der ein trübender Rückstand schwimmt, der, im Lichte bewegt, oft auffallenden Seidenglanz zeigt. Die Flüssigkeit zeigt große Neigung, reichlichen, sich lange haltenden Schaum zu bilden. Die Lösung in kaltem Wasser ist sonach eine unvollständige. Werden die klaren, heißen, wässerigen Seifenlösungen mit Wasser verdünnt, so trüben sie sich, und beim Schütteln entsteht ein lange stehenbleibender Schaum. Diese Trübung ist eine Folge der Dissoziation des neutralen Salzes, d.h. es tritt unter Aufnahme von Wasser eine Spaltung der Seife in freies Alkali und freie Fettsäure ein; letztere verbindet sich mit einem weitern Molekül unzersetzter Seife zu einem sauren Salz. Diese Dissoziation — die Hydrolyse der Seife — tritt sehr allmählich ein und hängt sowohl von der Menge des zugesetzten Wassers als auch von dessen Temperatur ab. Ein Zusatz von freiem Alkali verzögert die Dissoziation, ebenso auch ein Zusatz von Alkohol. Absoluter Alkohol, selbst schon 90 bis 95proz., löst neutrale Seifen, ohne sie zu dissoziieren[1]). Auch Glyzerin vermindert die Dissoziation.

Beim Lösen der Seife in Wasser beobachtet man zunächst ein Gallertigwerden der Seife und eine Verteilung der Gallerte unter Schleimbildung. Bei den Seifen der ungesättigten flüssigen Fettsäuren erfolgt schon bei Zimmertemperatur vollständige Lösung, während sich die Seifen der gesättigten festen Fettsäuren nur in der Siedehitze klar lösen, weil sich bei tieferen Temperaturen die durch die Hydrolyse entstandene saure Seife abscheidet, die in Wasser unlöslich ist. Im allgemeinen sind die Kaliseifen leichter löslich als die Natronseifen.

Wird den Seifenlösungen durch Abdampfen Wasser entzogen, so werden sie mit steigender Konzentration dickflüssiger, zuletzt zäh und fadenziehend. Erkalten die Lösungen in dickflüssigem Zustande, so gestehen sie, je nach den Umständen, zu Gallerte oder zu vollkommen fester Masse. Die Gallerte, selbst die zu einer festen harten Masse erstarrte Seifenlösung, enthält reichlich Wasser, wovon ein erheblicher Teil mechanisch, ein anderer chemisch gebunden ist und bei 100° C zurückgehalten wird. Diese Verwandtschaft zum Wasser ist bei Seifen verschiedener Fette sehr ungleich und bedingt Unterschiede von großer praktischer Bedeutung. Sie äußert sich einmal in der Menge Wasser, welche die Seifen im Erstarren zu binden vermögen — in dieser Beziehung gilt als Regel, daß die Seifen aus festen Fetten mehr Wasser zu binden vermögen, — und zweitens im Verhalten zur Feuchtigkeit der Luft. Trockene Kaliseifen ziehen aus der

[1]) Nach Kanitz muß die alkoholische Lösung mindestens 40% absoluten Alkohol enthalten, um die Dissoziation zu verhindern.

Luft stark Wasser an; feuchte Natronseifen dagegen trocknen an der Luft aus. Auch die Natur der fetten Säuren ist von ähnlichem Einfluß: die Seifen der Ölsäure sind bei weitem hygroskopischer als die der festen Fettsäuren. Die Seifen der Ölsäure mit Kali als Basis quellen, auch wenn sie vorher fest waren, an der Luft allmählich wieder zu Gallerte auf.

Die zu einer festen, harten Masse erstarrten Seifenlösungen zeigen, wenn ihr Wassergehalt einen gewissen Grad nicht übersteigt, sich nicht als homogene Masse; es erscheinen vielmehr in einem undurchsichtigen, amorphen Grunde kristallinische Adern. Der Seifensieder bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen „Kern und Fluß“. Die kristallinischen Adern werden ohne Zweifel von saurem stearinsauren und saurem palmitinsauren Alkali gebildet.

Bei Gegenwart von anderen Körpern, die große Verwandtschaft zum Wasser besitzen und darin sehr löslich sind, erfährt das Verhalten der Seifen zum Wasser namhafte Änderungen. Ein Stück Natronseife in eine kalte konzentrierte Kochsalzlösung gebracht, schwimmt darin wie in Quecksilber. Es zergeht darin nicht, sondern bleibt vollkommen fest. Erhitzt man die Salzlösung, so erweicht die Seife zu einer dicken, zähen Masse, die von der Salzlösung scharf geschieden obenauf schwimmt und beim Schütteln sich in Flocken zerteilt, die sich in der Ruhe wieder sammeln. Die Seife gibt dabei an die Kochsalzlösung Wasser ab, aber doch nur bis zu einem gewissen Betrag, den sie gebunden hält, Natronseife ist mithin in kalter und heißer konzentrierter Kochsalzlösung unlöslich.

Gießt man Seifenlösung und Kochsalzlösung zusammen, so mischen sich beide nur bei einer gewissen Verdünnung, die bei den meisten Seifen sehr groß sein muß und allein bei den Seifen aus Kokosöl und Palmkernöl geringer sein kann. Sind die Lösungen konzentrierter, so legen sie sich in getrennten Schichten übereinander. Setzt man einer Lösung von Seife in Wasser festes Kochsalz zu, so entzieht es der Seifenlösung eine Menge Wasser, um sich darin aufzulösen; es entstehen getrennte Lösungen von Salz und Seife.

Ähnliche, aber geringere Wirkungen als die Kochsalzlösungen haben die Lösungen von essigsaurem Kali, Chlorammonium, Chlorkalium, kohlensaurem und schwefelsaurem Natron. In schwacher Ätzlauge sind alle Seifen löslich, in konzentrierter dagegen die meisten nicht.

Die Kaliseifen werden von Natronsalzen, z. B. Kochsalz, Glaubersalz usw., zersetzt, so daß das entsprechende Kalisalz (Chlorkalium, schwefelsaures Kali) und Natronseife entstehen. Lange Zeit war dies in Deutschland der einzige Weg zur Darstellung fester Seifen; man verseifte das Fett mit Kalilauge (Aschenlauge) und setzte dann Kochsalz zu, um die Basen auszutauschen. Der Austausch der Basen ist jedoch kein vollständiger; eine so hergestellte Seife ist stets kalihaltig und infolgedessen etwas weicher und löslicher als eine aus reiner Natronlauge gesottene Seife.

Das Schäumen der Seifen findet seine Erklärung darin, daß die

wässerige Seifenlösung, die also neben gelöster Seife Fettsäure bzw. saure Seife in äußerst feiner Verteilung enthält, sehr dehnbare Membranen zu bilden vermag, die durch Umhüllung von Seife die viskosen Wände der Schaumzellen erzeugen.

Die Seifen der Alkalien werden von den Salzen der Erd- und Schwermetalle zersetzt, und zwar vollständig, weil die sich bildenden fettsauren Erden usw. in Wasser unlöslich sind.

Worauf die reinigende Wirkung der Seife beruht, ist nicht leicht zu entscheiden. Während Chevreul der Ansicht war, daß sie wesentlich eine Folge ihrer Fähigkeit ist, Fette zu emulgieren, beruht nach Berzelius die Anwendung der Seife zum Waschen auf zwei Umständen, nämlich „1. auf ihrem Vermögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die sich dadurch in dem Seifenwasser auflösen, und 2. auf der Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze ihr Alkali fahren lassen". Das neutrale ölsaure Salz wird bei gewöhnlicher Temperatur noch leichter zersetzt als die Kohlensäure aus Alkalikarbonaten ausgetrieben wird, und von kaustischen Alkalien, die ein wohlfeileres Waschmittel wären, unterscheidet es sich vorteilhaft durch die Schonung von Zeugen, Epidermis usw. Andere Chemiker erklären die Wirkung der Seife als eine rein chemische. So sagt Kolbe: „Die reinigende Wirkung der Seifen ist dem Umstande zu verdanken, daß die fettsauren Alkalisalze in Berührung mit viel Wasser in freies Alkali und ein in Wasser unlösliches, damit einen starken Schaum bildendes saures Salz zerlegt werden. Das Alkali nimmt den fettigen Schmutz der mit Seife behandelten Objekte fort; der Schaum trägt dazu bei, ihn mechanisch zu entfernen."

Heute ist man vielmehr geneigt, die reinigende Wirkung der Seife auf ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich auf ihr Vermögen, Emulsionen zu bilden, und ihre große Adsorptionskraft für Fette, Farbstoffe und Schmutz aller Art zurückzuführen; adsorbiert und emulgiert können jedoch nur solche Schmutzteile werden, die dem zu waschenden Gegenstand lose aufliegen, aber nicht solche, die ihm fest anhaften. Da ist zunächst eine Kraft erforderlich, die den Schmutz lockert. Hierbei wirkt vielleicht das hydrolytisch abgespaltene Alkali mit; jedenfalls ist aber seine Menge zu gering, als daß sie eine ausreichende Wirkung hervorbringen könnte. Die Hauptkraft, die hierbei in Wirksamkeit tritt, dürfte das große Benetzungsvermögen sein, das Seifenlösung für alle Körper besitzt und worin sie fast alle Flüssigkeiten übertrifft. Seifenwasser durchdringt Zeuge, Gewebe usw. viel leichter und vollständiger als bloßes Wasser. Es verdrängt die an der Oberfläche verdichtete Luftschicht, schiebt sich durch Kapillarität zwischen der Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände und den anhängenden Schmutzteilen ein und löst diese so los. Der losgelöste Schmutz wird dann teils durch Adsorption, teils durch Emulsionsbildung entfernt. Nicht zu unterschätzen ist aber auch die mechanische Wirkung beim Waschprozeß: bei der Handwäsche das Reiben mit der Hand und bei der Maschinenwäsche die Wirkung, die durch die in der Waschtrommel hin und her

geschleuderte Waschlauge ausgeübt wird. Auf die große Rolle, die dem Benetzungsvermögen der Seifenlösungen beim Waschprozeß zukommt, wurde zuerst von Knapp[1]) und neuerdings wieder von Prof. J. Geppert[2]) hingewiesen. Seine Beobachtungen scheinen so beachtenswert, daß sie verdienen hier aufgeführt zu werden: Die Benetzbarkeit eines Stoffes durch eine Flüssigkeit ist eine unmittelbare Folge der Adhäsion. Schichtet man in einem Reagenzglase Öl und Wasser übereinander, so schiebt sich stets das Wasser als stärker benetzende Flüssigkeit zwischen Glaswand und Öl. Der Wassermeniskus ist konkav. Dasselbe tritt ein, wenn Metallstreifen in die beiden Flüssigkeiten getaucht werden. Ist wirklich die größere Fähigkeit der Benetzung die Ursache der reinigenden Wirkung des Wassers, so muß eine dünne Ölschicht auf Glas vom Wasser abgelöst werden. Dies ist auch der Fall, wie folgende Versuche zeigen. Wird ein Deckglas, mit einer dünnen Fettschicht überzogen (das Fett kann zur besseren Sichtbarmachung mit Sudanrot gefärbt werden), auf Wasser geworfen, so zieht sich das Fett zu einer Kugel zusammen und gibt das Glas dem Wasser frei. Wird ein rechteckiger Filtrierpapierstreifen so mit Öl (gefärbt mit Sudanrot) getränkt, daß die Enden des Streifens frei bleiben, und das eine Ende ins Wasser gehängt, so kann man beobachten, wie das Wasser allmählich in die Ölschicht diffundiert, das Öl als Saum vor sich herschiebt und vom Papier loslöst. Eine mikroskopische Untersuchung zeigt, daß die vorher gleichmäßig rot gefärbte Ölschicht nunmehr tiefrote Ölkugeln, unregelmäßig über das ganze Bildfeld verteilt, enthält. Wird das Filtrierpapier ganz in Wasser getaucht, so fließen die Ölkugeln frei aus dem Papierfilz. Läßt man einen Tropfen Methylenblaulösung auf einen Ölfleck auf Filtrierpapier fallen, so nimmt das Papier die Farbe an und behält sie bei, auch nachdem das Öl mit Äther weggelöst worden ist. Geht man zu Versuchen mit Geweben über, so erhält man ganz entsprechende Ergebnisse. An lockeren Geweben wird viel Öl abgelöst; an einzelnen Fasern rollen sich die Ölscheiden im Wasser sofort zurück; dichtes Gewebe hält aber durch Kapillaranziehung viel Öl zurück. Daher kommt es, daß ein Ölfleck auf Leinen nicht völlig entfernt werden kann, trotzdem Öl nasses Leinen nicht benetzt. Mit Seifenlösung, auch neutral reagierender, ist die ablösende Wirkung viel durchgreifender. Einzelne Fäden werden vollkommen weiß; das rote Öl sondert sich vollständig als kleine Kugeln ab. Glatte Rohseide wird am ehesten entölt. Wollflanell hält Öl in den Poren zurück, gibt es aber beim Auspressen größtenteils ab. Die mechanische Bearbeitung der Stoffe mit Seife durch Einreiben auf dem Waschbrett beim Waschen hat ihren guten Grund. Das ausgepreßte Fett nimmt den gelockerten Schmutz mit sich und verteilt sich als feine Emulsion in der Seifenlösung. Die Emulgierung des Fettes ist nicht Ursache, sondern Folge der reinigenden Wirkung

[1]) Lehrbuch der chemischen Technologie, Bd. I, Abt. 2, S. 662, Braunschweig 1870.

[2]) Deutsche medizin. Wochenschr. 1918, S. 1409.

unserer Reinigungsmittel. Diese beruht nicht auf seiner Wirkung auf den Schmutz, sondern auf den Gegenstand. Der Gegenstand wird benetzt und infolgedessen der Schmutz abgelöst.

**Die Fabrikation der Seifen.** Die Seifen werden hergestellt entweder durch Verseifung von Fetten oder fetten Ölen mit Ätzalkalien in wässerigen, mehr oder weniger konzentrierten Lösungen (Laugen), oder durch Neutralisation von Fettsäuren mit Ätzalkalien oder Alkalikarbonaten (Soda oder Pottasche), die ebenso in Wasser gelöst werden.

Man unterscheidet harte oder Riegelseifen und weiche oder Schmierseifen. Die Riegelseifen haben im wesentlichen Natron, die Schmierseifen Kali zur Basis. Die harten Seifen zerfallen in Kernseifen, Halbkernseifen und Leimseifen.

Die Kernseifen zeigen eigentümliche Kristallisationsbildungen, die man als Kern und Fluß bezeichnet; sie werden hergestellt, indem man entweder das fettsaure Alkali durch Aussalzen von dem überschüssigen Wasser und dem Glyzerin befreit, oder indem man die Seifen nicht vollständig aussalzt, sondern nur so viel Salz zusetzt oder Lauge im Überschuß anwendet, daß sich in der Ruhe aus der Seife ein Leimniederschlag ausscheidet. Die zuletzt genannten Kernseifen können nur bei Mitanwendung von Kokosöl oder Palmkernöl hergestellt werden und führen den Namen Kernseifen auf Leimniederschlag oder abgesetzte Kernseifen, während die ersteren als Kernseifen auf Unterlauge bezeichnet werden. Werden diese Kernseifen nochmals auf Wasser oder schwacher Lauge erhitzt, so heißen sie geschliffene Kernseifen. Die durch Schleifen gereinigten Kernseifen werden zuweilen auch als abgesetzte Kernseifen bezeichnet.

Bei beiden Arten von Kernseifen scheidet sich infolge des Aussalzens eine Flüssigkeit ab, welche als „Unterlauge“ bezeichnet wird, die, je nach der Siedeweise, mehr oder weniger von dem im verarbeiteten Fett enthalten gewesenen Glyzerin, das zum Aussalzen benutzte Salz und alle Verunreinigungen aus Fett und Laugen enthält.

Die Leimseifen erhält man durch einfaches Erstarren des Seifenleims; ihre Darstellung erfolgt mit Hilfe von Kokosöl oder Palmkernöl. Sie enthalten alles in den zur Verseifung gelangten Fetten vorhanden gewesene Glyzerin, haben einen ziemlich hohen Wassergehalt und sind entweder glatt oder haben geringe Kern- und Flußbildung. Letztere läßt man, wenn man marmorierte Seifen darstellen will, durch einen Zusatz färbender Substanzen — Frankfurter Schwarz, Ultramarin, englisch Rot — stärker hervortreten.

Die Halbkernseifen oder Eschweger Seifen kann man auch nur unter Mitverwendung von Kokosöl oder Palmkernöl oder deren Fettsäure herstellen; sie zeigen etwas Kern- und Flußbildung, die man durch Zugeben färbender Substanzen ebenfalls stärker hervortreten läßt. Zum Sieden dieser Halbkernseifen schlägt man hauptsächlich zwei Wege ein: einen direkten und einen indirekten. Bei dem ersten Verfahren werden Kokosöl oder Palmkernöl mit anderen

Fetten, sogenannten Kernfetten — Talg, Palmöl, Knochenfett, Walkfett usw. — gemeinschaftlich versotten. Der entstandene Leim wird abgesalzen; aber es wird nur so viel Salz zugegeben, daß während des Siedens noch eine homogene Masse bleibt. Erst in der Form, beim Beginn des Erstarrens, trennt sich die Seife in zwei Phasen, in eine Kernseife und eine Leimseife, die nebeneinander und durcheinander liegen und so das hervorrufen, was der Seifensieder Kern und Fluß nennt[1]). In den Leim ziehen sich alle in den Fetten vorhanden gewesenen Verunreinigungen, das Glyzerin und das zum Absalzen verwendete Material. Bei diesem Verfahren bleibt also alles vorhanden gewesene Glyzerin in der Seife.

Zwischen dem Absalzen der Eschweger Seifen und der abgesetzten Kernseifen ist insofern ein Unterschied, als bei letztern so viel Salz oder Laugenüberschuß angewendet wird, daß bereits im Siedekessel ein Leim sich ausscheidet, während bei der Eschweger Seife die Trennung vom Kern erst in der Form erfolgt. Bei dem zweiten Verfahren wird aus einem oder mehreren der zuletzt genannten Fette eine Kernseife hergestellt und diese dann einer aus Kokosöl oder Palmkernöl gesottenen Leimseife zugegeben. Bei diesem zweiten Verfahren erhält man also eine Unterlauge, welche, falls die dazu verwendeten Fette glyzerinhaltig waren, auch glyzerinhaltig ist. — Nur Kernseifen und auf indirektem Wege gesottene Halbkernseifen geben, um es zu wiederholen, Unterlaugen; bei allen übrigen Seifen entsteht keine Unterlauge.

Von Kali- oder Schmierseifen hat man im wesentlichen drei Arten: 1. eine transparente, die in verschiedenen Färbungen und unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Ölseife, grüne Seife, schwarze Seife, Glyzerinschmierseife usw. im Handel vorkommt, 2. eine Seife, die in transparentem Grunde körnige Ausscheidungen zeigt, sogenannte Naturkornseife, und 3. eine undurchsichtige Seife von weißer oder gelblichweißer Farbe, die als glatte Elaïnseife, Silberseife, Schälseife usw. bezeichnet wird.

Die Schmierseifen werden zum Erkalten gebracht, wobei sie zu einer gallertartigen Masse werden, die alles in den verarbeiteten Fetten vorhanden gewesene Glyzerin enthält.

**Die Zusammensetzung der Unterlaugen.** Die bei der Seifenfabrikation abfallenden Unterlaugen bestehen im wesentlichen aus Wasser, welches das zum Aussalzen verwendete Salz, kaustisches und kohlensaures Alkali, mehr oder weniger Seife, aus den verarbeiteten Fetten stammende Verunreinigungen, wie Eiweißstoffe und Farbstoffe und schließlich Glyzerin, wenn solches in den Fettstoffen vorhanden war, enthält. Sie wechseln in ihrer Zusammensetzung nach der Beschaffenheit der verarbeiteten Fette und nach der Arbeitsweise. Wurde mit Kochsalz ausgesalzen, so enthält die Unterlauge an anorganischen

---

[1]) Wird die Seife zu heiß geformt, so kann es leicht vorkommen, daß Kernseife und Leimseife nicht nebeneinander lagern, sondern daß die Leimseife sich am Boden absetzt und statt der beabsichtigten Eschweger Seife eine abgesetzte Kernseife entsteht.

Verbindungen überwiegend von diesen; wurde mit Laugenüberschuß abgesalzen, so überwiegen kaustisches und kohlensaures Natron. In letzterem Falle ist auch viel mehr Seife darin enthalten, als beim Aussalzen mit Kochsalz. — In Unterlaugen, die durch Laugenüberschuß entstanden waren, fand Flemming bis zu 31% Soda! — Enthalten die Unterlaugen viel Seife, so sind sie meist nicht dünnflüssig und klar, sondern dick und erstarren nach dem Erkalten gallertartig; aber nicht jede dicke gallertartige Unterlauge ist seifenhaltig. Diese Erscheinung kann auch von Stoffen herrühren, die aus den verarbeiteten Fetten kommen. So gibt z. B. Knochenfett sehr häufig solche dicke Unterlauge; sie ist aber weniger die Folge eines Gehaltes an Seife als an Leim, und die gallertartige Unterlauge von Seife aus Sulfuröl hat ihre Ursache in Pflanzeneiweiß.

Bei Mitverwendung von Harz sind die Unterlaugen, wenn es gleich mit dem Fettansatz verseift wurde, stark gefärbt. Die so verschiedene Zusammensetzung der Unterlauge erschwert ihre Verarbeitung sehr. Gallertartige Unterlauge sollte man überhaupt nicht verarbeiten. Ebenso sind harzhaltige Unterlaugen wenig zur Glyzeringewinnung geeignet, Harzsäuren bilden nach J. F. Hinkley die Ursache der eigentümlichen Fluoreszenz von destilliertem Glyzerin aus Unterlauge. Auf ihre Anwesenheit ist auch die Hauptschuld an freier Säure in destilliertem Glyzerin zu setzen. Wenn von der Verseifung von Harz oder Abfallfetten herrührende Unterlaugen eingedampft werden, so kommt es vor, daß an der Oberfläche schleimige Massen ausscheiden. Diese müssen abgeschöpft werden, da sie sonst die Preßtücher in der Filterpresse verschmieren und die Filtration der Unterlaugen verlangsamen. Bei dem so störenden Verhalten der Harzsäuren in den Unterlaugen sollten die Seifenfabrikanten darauf sehen, daß sie nicht das Harz mit dem Fettansatz verseifen, sondern es erst in den Siedekessel bringen, nachdem die Unterlauge abgezogen ist.

Ferner sollte man nicht Abschnitte von früheren Suden, die Wasserglas enthalten, von vornherein mit in den Kessel geben, sondern auch erst, nachdem die Unterlauge entfernt ist, da sich das in letzterer befindliche Wasserglas beim Neutralisieren mit Säure zersetzt und die sich ausscheidende Kieselsäure selbst in kleinern Mengen die Filtration außerordentlich erschwert, ganz abgesehen von dem Materialverluste an Wasserglas.

Alle Unterlaugen enthalten stickstoffhaltige Substanzen. Sie werden bei der gewöhnlichen Reinigung der Unterlauge nicht voll beseitigt, sondern erscheinen z. T. im Rohglyzerin, bei dem sie den Prozentsatz der nichtflüchtigen organischen Stoffe im Rückstand erhöhen. Sind die Unterlaugen alkalisch, so wird die stickstoffhaltige Substanz im Verdampfer teilweise unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. In der Destillierblase geht dann die Zersetzung weiter, da ja das Rohglyzerin vor der Destillation meist alkalisch ist; das Ammoniak wird durch die Vakuumpumpe mit abgezogen. Die Blasen-

rückstände weisen nicht die Anreicherung an Stickstoff auf; die Stickstoffverbindung scheint vielmehr größtenteils entfernt zu sein.

Werden Unterlaugen, die kein freies Alkali enthalten, in offenen Behältern aufbewahrt, so gehen sie in Gärung über. Dabei zersetzen sich die Sulfide, die in keiner Unterlauge ganz fehlen, und spalten Schwefelwasserstoff ab, und ein Teil des Glyzerins wird in Trimethylenglykol verwandelt. Solche in Gärung übergegangene Unterlauge verursacht infolge starken Schäumens erhebliche Schwierigkeiten beim Verdampfen. Solche Laugen einzudampfen, kann unmöglich werden; auch greifen die Sulfide das Eisen der Apparatur an. Bei einem Gehalt an Trimethylenglykol hat das destillierte Glyzerin einen eigentümlichen kratzenden Geschmack, und bei Glyzerin, welches zu Nitroglyzerin verarbeitet werden soll, ist das dafür geforderte hohe spezifische Gewicht nicht zu erreichen, wenn Trimethylenglykol in nennenswerter Menge vorhanden ist, wie es auch bei der Nitrierung eine geringere Ausbeute verursacht.

Die Unterlaugen enthalten meist mehr oder weniger flüchtige Fettsäuren, die zunächst an Alkali gebunden sind, aber beim Behandeln der Lauge mit Säure frei werden. Nachgewiesen sind Ameisensäure ($CH_2O_2$), Essigsäure ($C_2H_4O_2$), Buttersäure ($C_4H_8O_2$), Capronsäure ($C_6H_{12}O_2$), Caprylsäure ($C_8H_{16}O_2$) und Caprinsäure ($C_{10}H_{20}O_2$), außerdem Milchsäure ($C_3H_6O_3$). Werden diese Fettsäuren nicht vor dem Eindampfen der Unterlaugen entfernt, so verursachen sie bei diesem Vorgang auch starkes Schäumen. Kommen sie mit in die Destillierblase, so destilliert ein Teil mit über und verunreinigt das Destillat, während ein Teil sich mit dem in der Lauge enthaltenen Alkali verbindet und dadurch den Blasenrückstand vermehrt sowie das Glyzerin am Abdestillieren hindert, also Verluste zeitigt.

Alle Unterlaugen enthalten mehr oder weniger kohlensaures Natron; die Karbonate haben aber die Neigung, beim Eindampfen Schaumbildung hervorzurufen und man muß daher ihren Gehalt auf ein Minimum reduzieren. Sehr schlecht zu verarbeiten sind kalihaltige Unterlaugen, da die Kaliverbindungen bei der Reinigung viel schwerer abzuscheiden sind als die Natronverbindungen.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß die Unterlaugen für die Glyzerinfabrikation um so wertvoller sind, je weniger freies Alkali sie enthalten und je reiner die verarbeiteten Fette waren. Der Seifensieder hat ein doppeltes Interesse, seine Unterlaugen möglichst alkalifrei zu halten, einerseits, um sich vor direktem Verlust zu schützen, andererseits, um einen bessern Preis für seine Laugen zu erzielen. Da die Glyzerinfabriken das Alkali in den Unterlaugen vor ihrer Verarbeitung durch Säure neutralisieren, die Seife ausscheiden müssen und die Unkosten dafür um so höher werden, je mehr sie Säure zur Neutralisation verwenden müssen, so ist dementsprechend eine Lauge mit größerem Gehalt an freiem Alkali weniger wert als eine solche mit geringerem Gehalt. Der Seifensieder sollte daher stets seine Unterlaugen prüfen. Reagieren sie noch stark auf Lackmus oder Phenolphthaleinlösung, so ist das Alkali mit Olein oder einer

andern Fettsäure „auszustechen", aber nicht mit Harz, das die Lauge erheblich verschlechtert. Das Ausstechen darf aber nur so weit gehen, daß die Unterlauge noch schwach alkalisch bleibt, damit nicht Fettsäuren hinzukommen, die für die Verarbeitung auf Glyzerin nicht minder störend sind.

Um nicht zu wenig oder unnötigerweise zuviel Fettsäure zu verwenden, empfiehlt es sich, den Gehalt an freiem Alkali festzustellen und danach die dem gefundenen Gehalt entsprechende Menge Fettsäure zuzusetzen. Vor dem Kochen gibt man zweckmäßig etwas festes Salz zu. Die entstandene Seife läßt sich nach dem Erkalten leicht abnehmen.

## Verarbeitung der Seifenunterlaugen.

**Allgemeines.** Werden Neutralfette oder technische Fettsäure auf Kernseifen verarbeitet, verseift oder versotten, so geht, wie wir schon erwähnten, das in den Fettstoffen enthalten gewesene Glyzerin in Seife und Unterlauge über. Je nach der Siedeweise wechselt der Anteil an Glyzerin in Seife und Unterlauge, jedenfalls steigt der prozentuelle Gehalt an Glyzerin in beiden Teilen des Kesselinhaltes mit dem zunehmenden Neutralfettgehalte des verarbeiteten Fettes. Dort, wo nur Neutralfette versotten werden, wie z. B. in England, kann das Glyzerin in der fertigen Kernseife 2 bis $2^1/_2\,^0/_0$ erreichen; bei Verwendung technischer Fettsäure mit rd. $90\,^0/_0$ Azidität nur ungefähr 0,2 bis $0{,}5\,^0/_0$. Demnach haben wir auch zwischen glyzerinreichen und glyzerinarmen Unterlaugen zu unterscheiden. Glyzerinfrei wird die Unterlauge niemals werden. Technische Fettsäuren enthalten ja sogar in ihrem Neutralfettgehalte glyzerinreichere Ester als das Originalfett vor der Spaltung. Als Höchstmenge kann man in der Unterlauge bis $10\,^0/_0$ Glyzerin annehmen. Dementsprechend ist nicht nur die Unterlauge, sondern auch die Güte des daraus erzielten Rohglyzerins zu werten. Das spezifische Gewicht schwankt von 1,09 und 1,18, ist abhängig von dem geringeren oder stärkeren Absalzen der Seife, wie auch Temperatur, Dampfdruck und Jahreszeit eine Rolle dabei spielen.

Als Glyzeringewinnungsmethode kann obiges Verfahren nicht gebraucht und angesehen werden, da die Verluste durch die Kernseife fast die Hälfte des Glyzerins von den verarbeiteten Fetten verschlingen können. Eine vollständige Gewinnung des in der Seife vorhandenen Glyzerins durch Auswaschen mit Salzwasser, Ausschleifen, ist nicht lohnend. Diese Menge wird meist schon als ein Bestandteil der Kernseife angesehen. Für die Verarbeitung auf Glyzerin kommt also nur die Unterlauge, auch Salzlauge genannt, in Betracht.

Die Unterlauge ist ein Abfallstoff der Seifenerzeugung. Zu Zeiten einer Glyzerinknappheit wird sie restlos aufgearbeitet, dagegen bei tiefen Glyzerinpreisen vernachlässigt, da oft die Fracht- und Versandspesen, besonders bei glyzerinarmen Unterlaugen, nicht herein-

gebracht werden können. In solchen Zeiten wird viel Salzlauge weglaufen gelassen, was Glyzerinknappheit schaffen hilft. Durch direktes Eindampfen von Unterlaugen wurde früher ein „Walkextrakt“[1]) hergestellt.

Seifenunterlauge ist eine alkalisch reagierende, schäumende, glyzerinhaltige Kochsalzlösung von brauner bis kirschroter Farbe. Sie enthält das Kochsalz vom Aussalzen des Seifenkernes, Soda neben freiem Alkali, Eiweißstoffe und Seifen gelöst und vom Kessel weg, letztere auch ausgeschieden, in wechselnden Mengen. Von der ausgeschiedenen Seife wird die Lauge getrennt; in Lösung bleiben Seifen aus Oxyfettsäuren, Harzsäuren und die wasserlöslichen, niedrigmolekularen Fettsäuren. Die Seifen der Oxyfettsäuren bilden den verfärbenden Bestandteil der Lauge. Freies Alkali wird weitgehendst mit Fettsäuren zurückgewonnen, der Vorgang heißt Ausstechen. Die Entfernung der übrigen Verunreinigungen aus der Salzlauge ist Gegenstand der Unterlaugenreinigung.

Die Aufarbeitung der Unterlauge gliedert sich in

1. die Reinigung,
2. die Verdampfung auf Rohglyzerin und gleichzeitige Rückgewinnung des sich dabei ausscheidenden Kochsalzes und in
3. die Destillation des Rohglyzerins.

### a) Unterlaugenreinigung.

Die Unterlauge kommt frei von ausgeschiedenen Seifen als klare Flüssigkeit mit 10 bis 15% Kochsalz und mit einer Alkalität, auf Soda umgerechnet, von rd. 0,3 bis 0,5% zur Vorreinigung, welche Alkalität entweder gar nicht, zur Hälfte oder ganz mit Mineralsäuren zerstört wird. Zur weiteren Reinigung von organischen Stoffen werden Lösungen von Metallsalzen herangezogen. Zusammenstellungen von Reinigungen mit geeigneten Metallsalzen waren Gegenstand vieler Patente und Vorschriften. So arbeitet ein Verfahren mit Kalk, ein anderes mit Zinksalzen, andere wieder mit Eisen oder Tonerdesalzen. Der Überschuß zugesetzter Metallsalze wird mit Soda oder Natronlauge ausgeschieden.

Sollen die Unterlaugen für die Destillation brauchbar sein, so ist erforderlich, sie bis zu einem gewissen Grade einzuengen, aber auch einen großen Teil der anorganischen Salze zu beseitigen, um das Material im Vakuumapparat überhaupt destillierbar zu machen, und von einem großen Teil der darin enthaltenen organischen Substanzen zu befreien, damit das daraus hergestellte Destillat möglichst frei sei von Verbindungen, die seine Verwendung, besonders als Dynamitglyzerin, was hier in Frage kommt, beeinträchtigen.

---

[1]) Die Verarbeitung der Unterlauge zu Walkextrakt ist ausführlicher beschrieben in „Seifenfabrikant“ 1893, S. 33.

Die zur Reinigung der Unterlauge empfohlenen äußerst zahlreichen Verfahren kann man in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt jene Verfahren, soweit sie nicht Kalk oder Metallsalze verwenden. Sie ist ohne Zweifel die interessanteste, die, welche am wenigsten technisch Ausführbares gezeitigt hat. Die zweite Gruppe umfaßt diejenigen, welche die Unterlauge durch Zusatz von Kalk reinigen wollen. Dieses Verfahren führt zum Ziel; aber die mit Kalk behandelten Unterlaugen besitzen den großen Fehler, daß sie beim Eindampfen und besonders beim Destillieren stark schäumen, weshalb diese Art der Vorreinigung nur noch wenig Verwendung findet. Die dritte Gruppe besteht aus denjenigen Verfahren, die zur Reinigung der Unterlaugen Tonerde- und Schwermetallverbindungen benutzen. Von diesen sind mehrere mit Erfolg im Gebrauch.

**Die erste Gruppe.** Vorgeschlagen ist die wiederholte Verwendung der Unterlaugen zum Aussalzen, die Reinigung durch Alkohol, durch Zinkoxydnatron, durch Kieselfluorwasserstoffsäure, durch Veresterung, durch Osmose, durch Ozon und durch den elektrischen Strom.

Wenn wir so die einzelnen Verfahren einer Durchsicht unterziehen, so ist zunächst das von Ch. Thomas und E. Domeyer[1]) höchst sonderbar. Sie dampfen die Unterlauge zur Abscheidung von Kochsalz ein, neutralisieren dann mit Säure und trennen die abgeschiedenen Fettsäuren u. dgl., konzentrieren hierauf die abfiltrierte Flüssigkeit noch weiter und schütteln das erhaltene Rohglyzerin mit Erdöl, Teeröl, Schwefelkohlenstoff oder dgl. aus, um noch weitere Unreinigkeiten zu entfernen. Bei den Unreinigkeiten, die durch Erdöl, Teeröl, Schwefelkohlenstoff oder dgl. entfernt werden sollen, handelt es sich wahrscheinlich um flüchtige resp. wasserlösliche Fettsäuren; aber ein Zusatz von Petroleum oder gar Teeröl zum Rohglyzerin vor der Destillation ist wahrlich keine Verbesserung!

K. Thomas, W. J. Fuller und S. A. King[2]) dampfen die Unterlauge ein, bis ein großer Teil der Salze ausgeschieden ist, lassen sie dann in ein anderes Gefäß ab, fügen die achtfache Menge der in der Lauge enthaltenen Mengen von Ätzalkalien und Karbonaten an Fettsäuren zu, kochen, lassen abkühlen, schöpfen die gebildete Seife ab und filtrieren die zurückbleibende Flüssigkeit, die raffiniert, destilliert oder konzentriert wird, je nach Bedarf. Das Verfahren ist höchst einfach; nur bezweifeln wir, daß die zurückbleibende Lauge bei ihrem ohne Zweifel großen Gehalt an Salzen zur Raffination oder Destillation oder, konzentriert, zur direkten Verwendung geeignet ist; auch dürfte der Gehalt an Fettsäure oder an Seife — eines von beiden kommt durch das Ausstechen mit der Fettsäure sicher hinein — schwerlich eine Verbesserung bedeuten.

F. T. O'Fareel[3]) dampft die Unterlauge ein und benützt sie wieder zum Aussalzen. Nachdem dies mehrmals wiederholt ist, wird

---

[1]) Engl. P. Nr. 2462 von 1881. [2]) D. R. P. Nr. 99799.
[3]) D. R. P. Nr. 20275.

sie soweit eingedampft, daß das Kochsalz sich größtenteils ausscheidet. Die Mutterlauge wird dann im Vakuum unter Einleiten von Dampf, der eine Temperatur von 200° C hat, erhitzt, wobei zuerst Wasser, später aber fast wasserfreies Glyzerin übergehen soll. — Die Wiederverwendung der Unterlauge zum Aussalzen, um sie auf diese Weise an Glyzerin anzureichern, wurde auch in Deutschland wiederholt versucht; aber je öfter sie verwendet wird, um so mehr Glyzerin bleibt in der Seife zurück, d. h. die gebrauchte Unterlauge nimmt, je glyzerinreicher sie wird, um so weniger davon auf, und die Ausbeute wird dadurch verringert. Es wird im Gegenteil heute vielfach der Kern wiederholt gewaschen, um möglichst viel Glyzerin zu gewinnen.

F. C. Glaser[1]) versetzt, um die Seife auszuscheiden, die rohe Unterlauge zunächst mit Ätzkalk (2 bis 3 kg auf 1000 l Lauge). Die von dem Kalkseifenniederschlag abfiltrierte Lauge wird dann eingedampft, und zwar bis zur erfolgten Sättigung mit Kochsalz. Hierauf wird genau mit Salzsäure neutralisiert, wobei noch vorhandene eiweißartige Stoffe gefällt werden. Sodann wird, um die letzten Spuren von seifenartigen Verbindungen zu beseitigen, durch Bildung von Metallseifen, die Lauge zunächst mit Salzen und danach mit Oxyden von Metallen versetzt: Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Zinn, Kupfer, Blei. Die von dem Niederschlag durch Filtration getrennte Lauge wird dann noch weiter eingedampft, um das Kochsalz zum Auskristallisieren zu bringen.

Der Gedanke, Alkohol oder ein anderes Glyzerinlösungsmittel bei der Reinigung verdünnter, stark verunreinigter Glyzerinlösungen zu verwenden, findet sich in einem Patent aus neuester Zeit.

K. Löffl[2]) will die Glyzerinlaugen dadurch reinigen, daß er ihnen Alkohol oder ein anderes Glyzerinlösungsmittel, wie Methylalkohol, Amylalkohol, Azeton, Furfurol oder Epichlorhydrin, zusetzt und sie dann ausfrieren läßt. Zum Beispiel wird eine dreiprozentige Glyzerinlauge, die außerdem bis zu 10 $^0/_0$ anorganische Salze und organische Verunreinigungen, wie Eiweißstoffe und Kohlenhydrate u. dgl. enthält, mit ungefähr 10 bis 20 Volumprozent Alkohol versetzt und nun langsam ausfrieren gelassen. Es bilden sich drei Schichten: Eine Schicht Eiskristalle, darunter die alkoholische Rohglyzerinlösung und auf dem Boden abgeschiedene anorganische Salze oder organische Stoffe. Die Eiskristalle werden abgeschleudert und mit Alkohol nachgewaschen. Die alkoholische Glyzerinlösung wird abgezogen und destilliert. Wir fürchten, daß das Verfahren von Löffl ebenfalls am Kostenpunkt scheitern wird.

Am 24. Sept. 1896 hat Henri Joseph Erneste Hennebutte ein Patent erhalten auf Reinigung der Unterlaugen durch Zinkoxydnatron[3]). Er will gefunden haben, daß Zinkoxydnatron als Mittel zur Reinigung und Entschwefelung der Unterlaugen erheblich bessere Resultate gibt als die zu dem gleichen Zweck verwendeten Zinksalze. Das Zinkoxydnatrium wird hergestellt, indem ein Zinksalz — schwefel-

[1]) D. R. P. Nr. 50438. [2]) D. R. P. Nr. 314446. [3]) Franz. P. Nr. 259968.

saures oder salzsaures Zink — mit Natronlauge als Zinkoxydhydrat gefällt und im Überschuß der Lauge wieder gelöst wird. Fügt man von der so hergestellten konzentrierten Lösung, je nach Umständen, 2 bis $10^0/_{00}$ der Unterlauge vor ihrer Neutralisation hinzu, so scheidet sich der in den Laugen als Sulfid enthaltene Schwefel aus, wodurch verhindert wird, daß sich später beim Ansäuern der filtrierten Unterlauge Schwefelwasserstoff bildet. Andererseits bewirkt das nicht zur Fällung der Schwefelverbindungen verbrauchte überschüssige Zink eine Fällung und schließlich Ausscheidung der in der Unterlauge enthaltenen organischen Verbindungen. Hierbei wurde gleichzeitig festgestellt, daß die Neutralisation mit Schwefelsäure, wobei schwefelsaures Natron entsteht, sich am besten gestaltet, wenn man die Konzentration immer auf dem Sättigungspunkt hält. Wenn man zu diesem Zeitpunkt das schwefelsaure Natron auskristallisieren läßt, so trennt sich die ganze Masse bei der Abkühlung in zwei fast gleiche Schichten, wovon die eine das ausgeschiedene Natronsulfat mit Kristallwasser, die andere das Glyzerin und Kochsalz in Lösung enthält. Man braucht jetzt die Flüssigkeit nur noch weiter zu konzentrieren, um das darin enthaltene Chlornatrium abzuscheiden.

Das Patent von Hennebutte ist insofern bemerkenswert, als es Anlaß gab zur Bildung eines „Internationalen Syndikats der Glyzerinproduzenten" in Paris, das, unter vollständiger Verkennung der Verhältnisse, so ziemlich in der ganzen Welt Fabriken zur Verarbeitung der Unterlaugen nach dem Hennebutteschen Verfahren einrichten und das gewonnene Glyzerin gegen Provision verkaufen wollte.

Das Verfahren von Hennebutte war ganz auf die französischen Verhältnisse zugeschnitten. Während die deutschen Seifenfabriken bereits überwiegend die reine Ammoniaksoda verarbeiteten, verwendeten die französischen Fabriken fast ausschließlich die bei weitem weniger reine Leblancsoda, die namentlich in ihren geringeren Qualitäten nicht unerhebliche Mengen Schwefelalkalien, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron enthält. Diese in die Unterlauge übergehenden Verunreinigungen zu entfernen, war sehnlichster Wunsch der französischen Fabrikanten, da sie bei der folgenden Destillation auch noch übelriechende Schwefelverbindungen bilden, welche die Verwendung solcher Glyzerine zur Destillation auf die Dauer unmöglich machen. Hennebutte beseitigt aber nur den an Alkali gebundenen Schwefel, während die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze, die in gleicher Weise bei der Destillation stören, nicht entfernt sondern dabei reduziert werden und zur Abscheidung vom Schwefel führen, wodurch die Bildung der oben erwähnten Aldehyde usw. veranlaßt wird.

Das „Internationale Syndikat" hatte sich damals auch an deutsche Seifenfabrikanten gewendet, hatte aber augenscheinlich weder bei diesen noch bei anderen nichtfranzösischen Fabriken Glück gehabt und sich anscheinend bald wieder aufgelöst; wenigstens hat man nichts mehr von ihm gehört.

Barbet und Rivière[1]) fällen die Kali- und Natronsalze mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Das kieselfluorwasserstoffsaure Kali ist fast unlöslich in kaltem Wasser (1 Teil kieselfluorwasserstoffsaures Kali löst sich bei 17,5° C in 833 Tln. Wasser, bei 100° C in 104 Tln. Wasser), das Natronsalz ist aber erheblich löslicher (1 Teil kieselfluorwasserstoffsaures Natron löst sich bei 17,5° C in 153 Tln. Wasser und bei 100° C in 40,66 Tln.). Die beiden Salze fallen in gelatinöser Form aus und besitzen die Fähigkeit, in der Flüssigkeit suspendierte Stoffe mit niederzureißen. Der Unterlauge wird zunächst so viel Kieselfluorwasserstoffsäure zugesetzt, daß alle Kali- und Natronsalze ausgeschieden werden. Der entstehende Niederschlag ist sehr voluminös, und seine Bildung hat eine teilweise Entfärbung der Unterlage zur Folge. Um die Abscheidung des Niederschlags zu erleichtern, kann man gelinde erwärmen, darauf zur Gewinnung des Rohglyzerins filtrieren und das Filtrat eindampfen. Man wäscht den Niederschlag aus und konzentriert die Waschwässer, um auch das darin enthaltene Glyzerin zu gewinnen. Man kann auch vor der Filtration Alkohol hinzufügen, um die Unlöslichkeit des kieselfluorwasserstoffsauren Natrons zu erhöhen (in einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Alkohol ist kieselfluorwasserstoffsaures Natron so gut wie unlöslich) und darauf den Alkohol abdestillieren. — Das so erhaltene Glyzerin enthält weniger Asche. — Schließlich reinigt man das Glyzerin, statt Alkohol der glyzerinhaltigen Flüssigkeit zuzusetzen, in der Weise, daß man es der Osmose in Alkohol oder einer andern geeigneten Flüssigkeit unterwirft. Man destilliert den Alkohol ab und konzentriert die glyzerinhaltige Flüssigkeit. Der Niederschlag von kieselfluorwasserstoffsaurem Alkali wird nach dem Auswaschen und Austrocknen durch konzentrierte Schwefelsäure in verbleiten Destillationsapparaten zersetzt, wobei man die freie Kieselfluorwasserstoffsäure zurückgewinnt.

Das beschriebene Verfahren läßt sich auch zur Glyzeringewinnung bei der alkoholischen Gärung benutzen. — Der Wert des Verfahrens von Barbet und Revière wird wesentlich vermindert dadurch, daß die Unterlaugen im allgemeinen nicht Kalisalze, sondern ausschließlich doch nur Natronsalze enthalten, und daß das kieselfluorwasserstoffsaure Natron bei weitem löslicher ist als das kieselfluorwasserstoffsaure Kali, daß noch eine weitere Reinigung der Lauge durch Alkohol oder Osmose erforderlich ist, und daß die Wiedergewinnung der Kieselfluorwasserstoffsäure einen verbleiten Destillierapparat nötig macht. Das Verfahren ist im großen wohl kaum zur Ausführung gelangt.

Q. P. Depouilly und Léon Droux[2]) haben sich ein Verfahren zur Reinigung der Unterlauge schützen lassen, das darin besteht, daß sie das in ihr enthaltene Glyzerin zunächst verestern und den gewonnenen Glyzerinester dann wieder im Autoklaven spalten. Sie dampfen die neutralisierte Unterlauge auf 36° Bé ein, versetzen die

[1]) Franz. P. Nr. 367752. [2]) D. R. P. Nr. 17299.

nach dem Abscheiden der Salze verbleibende Flüssigkeit mit Ölsäure, so daß auf 1 Mol. Glyzerin mehr als 1 Mol. Fettsäure kommt, und erhitzen sie in einem geeigneten Apparat auf 200° C. Das entstandene Gemenge von Mono-, Di- und Triolein wird nach darauf erfolgter Waschung mit Kalk verseift, das wieder frei gewordene Glyzerin eingedampft und die Kalkseife zersetzt, um die Fettsäure wieder zu gewinnen. — Auch das Verfahren dürfte wohl schwerlich fabrikmäßig zur Ausführung gelangt sein.

Der Gedanke von Depouilly und Droux wurde neuerdings von den Vereinigten Chemischen Werken A. G.[1]) in Charlottenburg wieder aufgenommen. Sie wollen Rohglyzerin in der Weise reinigen, daß sie es in möglichster Abwesenheit von Wasser mit einer organischen Säure, deren Glyzerinester in Wasser unlöslich ist, gegebenenfalls in Gegenwart von Kondensationsmitteln, verestern, worauf der erhaltene Ester gereinigt und gespalten und das gewonnene Glyzerinwasser konzentriert und destilliert wird.

Als Beispiele werden in der Patentschrift aufgeführt:

1100 kg Glyzerinrückstand (Destillationsrückstand), der 47,6% Glyzerin, 17% Asche und etwa 12% organische Verunreinigungen enthielt, wurden mit 1050 kg technischer Ölsäure (Olein) und 36 kg Naphthalinsulfosäure (als Kondensationsmittel) im Luftstrom 10 Stunden bei 105° C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit je 400 l heißem Wasser ausgewaschen. Die zurückgebliebene fettige Masse wurde in bekannter Weise z. B. mit aromatischer Sulfosäure (nach Twitchell) gespalten, das Glyzerinwasser konzentriert und destilliert. Ausbeute: 45,3 kg.

2100 kg verunreinigtes Glyzerin, etwa 60% Glyzerin, 8% Asche, 15% organische Verunreinigungen enthaltend, wurden mit 1050 kg Stearinsäure, 75 kg wasserfreiem Natriumsulfat und 10 kg Schwefelsäure von 66° Bé (als Kondensationsmittel) 6 Stunden unter mechanischer Rührung bei 110° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde dreimal mit je 400 kg heißem Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibende fettige Masse wurde im Autoklaven gespalten, das gewonnene Glyzerin eingedampft und destilliert. Ausbeute: 57,6 kg.

Eine allgemeinere Anwendung des Verfahrens dürfte wohl an der Unwirtschaftlichkeit scheitern und es bloß bei sehr hohen Glyzerinpreisen verwendbar machen.

Das Glyzerin aus den Unterlaugen durch Osmose zu gewinnen, wurde zuerst von H. Flemming[2]) in Kalk versucht. Zu dem Zweck müssen sie ebenfalls zuvor eingedampft werden. Flemming benutzte dazu Pfannen, deren seitliche Vertiefungen ein bequemes Ausschöpfen der ausfallenden Salze durch Sieblöffel gestatten.

Die Lauge wird auf 30° Bé eingedampft und dann einige Zeit der Ruhe überlassen. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein Teil der Chlorverbindungen und der schwefelsauren Salze ab; doch ent-

[1]) D. R. P. Nr. 302818.

[2]) D. R. P. Nr. 13953. Das Verfahren ist von Flemming selbst ausführlich beschrieben im Seifenfabrikant 1881, S. 110, 123, 138, 184 u. 197.

hält die Flüssigkeit immer noch so viel Schwefelverbindungen, daß eine Gewinnung des Glyzerins zur Unmöglichkeit wird. Man oxydiert deshalb die Schwefelverbindungen durch Zusatz von Schwefelsäure und Einleiten von heißer Luft. Hierauf wird von neuem eingedampft und zwar bis zu einer Stärke von 35 bis 36° Bé. Man erhält dann eine stark gefärbte, sirupartige Flüssigkeit.

Statt die ursprüngliche Lauge mit Schwefelsäure zu neutralisieren, kann man auch erst bis zu einem gewissen Grade eindampfen und hat dann den Vorteil, daß man von den in der Unterlauge enthaltenen Soda- und Kochsalzmengen einen nicht unbedeutenden Teil wieder gewinnt. Mit indirektem Dampf lassen sich die Unterlaugen unschwer auf eine Konzentration von 32 bis 33° Bé bringen. Während des Eindampfens scheidet sich Salz aus, das aus einem Gemenge von Kochsalz und Soda besteht und, nachdem man es in Spitzbeuteln hat abtropfen lassen, wieder zum Aussalzen verwendet werden kann.

Die bis auf 32 bis 33° Bé eingedampfte Lauge wird mit Schwefelsäure neutralisiert; es scheiden sich dann große Mengen von Glaubersalz aus. Sodahaltige Laugen lassen sich zwar auch osmosieren; aber es scheidet sich dann in den Osmosekammern kohlensaurer Kalk aus, der sich ablagert und die Kammern verunreinigt. Da es infolge der Kohlensäureentwicklung der sodahaltigen Laugen schwierig ist, eine genau neutrale Lauge zu erzielen, so tut man besser, etwas Schwefelsäure im Überschuß zuzusetzen und letztere nach beendigtem Ausfällen durch Zusatz von etwas Kalk wieder abzustumpfen. — Die neutralisierte Lauge läßt man die Nacht über ruhig stehen, damit das Glaubersalz Zeit hat, sich auszuscheiden. Die geringe Menge Glaubersalz, die sich durch den Zusatz von Schwefelsäure gebildet hat, läßt sich beim Eindampfen fast vollständig entfernen.

Die vom Glaubersalz abgeschöpfte klare Lauge, deren spezifisches Gewicht durch Ausfällen des Salzes bedeutend erniedrigt ist, wird wieder bis auf eine Konzentration von 32 bis 33° Bé gebracht. Die Lauge, aus der sich beim Erkalten noch Kristalle von schwefelsaurem Natron und Kochsalz ausscheiden, ist nun zur weiteren Verarbeitung fertig.

Die Ansichten darüber, ob es zweckmäßiger ist, die Unterlauge mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure zu neutralisieren, waren früher stets geteilt. Während, wie wir gesehen haben, Flemming die Schwefelsäure vorzog, weil die schwefelsauren Salze schwerer löslich und leichter abzuscheiden sind als das Chlornatrium, war G. Breuillard[1]) ein entschiedener Gegner der Schwefelsäure und für Verwendung von Salzsäure, weil ein Gemisch von Natriumsulfat und Chlornatrium beim Eindampfen Schwierigkeiten verursache und Inkrustationen bilde, welche die Reinhaltung der Apparate erschweren. Heute verwendet man ziemlich allgemein Salzsäure, da man das Kochsalz wieder zum Aussalzen benützen kann, während das Glaubersalz schwer

[1]) Seifens.-Ztg. 1901, S. 507.

dazu zu verwenden ist. Man kann es zwar auch zum Aussalzen nehmen; aber seine Wirkung ist in dieser Hinsicht bedeutend geringer als die des Kochsalzes. — Die aussalzende Wirkung des ersteren soll nur $^3/_5$ des letzteren betragen. Auch hat sich beim Aussalzen mit Glaubersalz der Übelstand herausgestellt, daß helle Seifen sich dunkel gefärbt haben, was wohl auch auf das unvollständige Aussalzen zurückzuführen ist. Wenn bei wiederholtem Gebrauch das Salz sich auf 25 bis 30% Natronsulfat angereichert hat, ist es ratsam, dieses zu beseitigen, da sonst das Aussalzen ungenügend wird und zuviel Seife in die Unterlauge geht.

Ausgeführt wurde von Flemming die Osmose in den gewöhnlichen Osmoseapparaten, wie sie in der Zuckerfabrikation üblich sind. Anfänglich benutzte er als Diaphragma Pergamentpapier. Die Osmosekammern hatten eine Scheidewand aus solchem Papier. Auf der einen Seite dieser Wand befand sich die eingedampfte Unterlauge, auf der andern Seite frisches Wasser. Die Salze aus der Unterlauge diffundieren in das Wasser, während andererseits Wasser in die so aus der Unterlauge entstehende reinere Glyzerinlösung diffundiert und diese verdünnt. Wenn nach einmaliger Osmosierung die erhaltene Glyzerinlösung noch zuviel Salze enthält, so wird sie eingedampft und nochmals osmosiert. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, bis der erforderliche Grad der Reinheit erreicht ist. Schließlich wurde die mehr oder weniger reine osmosierte Glyzerinlösung durch Eindampfen konzentriert und dann der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. War die Unterlauge, die zur Verarbeitung kam, stark alkalisch, so mußte sie vor der Osmosierung mit Salzsäure oder einer andern Säure neutralisiert werden. Da das Glyzerin in nicht unmerklicher Menge durch das Pergamentpapier diffundiert, so mußte das Osmosewasser bis zur starken Salzabscheidung eingedampft und die so erhaltene Lauge wieder in den Osmoseapparat gegeben werden. Das Diffundieren des Glyzerins und das dadurch bedingte Eindampfen des Osmosewassers läßt sich vermeiden durch Verwendung von Guttaperchapapier an Stelle von Pergamentpapier. Guttaperchapapier ist für Glyzerin vollständig undurchdringlich, läßt aber die Salze in erheblicher Menge durch, wenngleich die Osmose langsamer vor sich geht als beim Pergamentpapier. Um das Eindampfen des Osmosewassers zu vermeiden, hat dann Flemming vorgezogen, Guttaperchapapier als Diaphragma zu benützen[1]).

Die dialysierte Glyzerinlösung war nach dem Eindampfen zur Destillation geeignet und lieferte nach Flemmings Angabe ein gutes Dynamitglyzerin.

Trotz der sehr günstigen Kalkulation, die er seinerzeit von seinem Verfahren gegeben hat, hat er die in größerem Umfange eingerichtete Fabrikation schon nach wenigen Jahren wieder aufgegeben, einmal wegen Rückgang des Glyzerinpreises, vor allem aber, weil

[1]) D. R. P. Nr. 17547.

der Gehalt der Unterlaugen an Glyzerin so außerordentlich verschieden ausfiel und manche davon so wenig enthielten, daß eine Gewinnung nicht lohnend war. So fand er z. B. in 6 verschiedenen Unterlaugen 7,80, 6,70, 5,50, 4,75, 2,85 und 0,92 % Glyzerin. Dieser verschiedene Gehalt erklärt sich leicht aus der Verschiedenheit des zur Verarbeitung kommenden Rohmaterials. Nun weiß ja der Seifensieder, welche Fette er verarbeitet, und kann danach beurteilen, ob die sich ergebende Unterlauge zur Glyzeringewinnung brauchbar ist und, falls dies nicht der Fall ist, sie von der Verarbeitung ausschließen; aber als Flemming seinerzeit Kontrakte abgeschlossen hatte, verfuhren die Lieferanten vielfach nicht in dieser Weise, sondern lieferten Unterlaugen, die zur Glyzeringewinnung gänzlich unbrauchbar waren. — Unterlaugen, die weniger als 3 % Glyzerin enthalten, eignen sich nicht mehr für das Osmoseverfahren.

Als Deite im Frühjahr 1882 Flemming in Kalk besuchte, hatte dieser noch viel Vertrauen zur Durchführung seines Verfahrens. Später sprach er sich sehr bitter aus über die Unreellität einzelner Seifenfabrikanten, die teilweise sogar Unterlaugen geliefert hatten, welche von der Verarbeitung von Fettsäuren herrührten.

Auch in England wurde die Gewinnung von Glyzerin aus der Unterlauge durch Osmose patentiert, und zwar durch F. Versmann[1]), vielleicht durch die Flemmingschen Patente veranlaßt. Er scheidet durch Eindampfen einen Teil der Salze ab, leitet dann Kohlensäure ein, um kaustisches und kohlensaures Natron in doppeltkohlensaures überzuführen, welches sich ausscheidet. Danach wird osmosiert.

Richard Blum und Carl Francke[2]) wollen das Glyzerin aus den Unterlaugen dadurch gewinnen, daß sie diese nach teilweiser Eindampfung mit Ozon oder ozonisierter Luft behandeln. Die Unterlaugen werden zunächst bis auf 32° Bé eingedampft, dann mit Schwefelsäure angesäuert, wonach Ozon oder ozonisierte Luft eingeblasen wird. Hierauf wird bis auf 36° Bé eingedampft. Durch Ozon sollen einerseits die Schwefelverbindungen oxydiert und vollkommen unschädlich gemacht, andererseits die schmierigen und schlammigen Fettstoffe in Oxyfettsäure übergeführt und als feste, leicht abscheidbare Massen erhalten werden. — Da nach Gorup-Besanez Glyzerin in Gegenwart von Alkali bei obiger Behandlung in Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure übergeführt wird, ist das Verfahren jedenfalls nach vorhergehender Ansäuerung durchführbar.

O. Lugo und H. Jackson[3]) wollen die Unterlauge mit Hilfe des elektrischen Stromes reinigen. Die Unterlauge wird in den Anodenraum eines durch Diaphragma geteilten Elektrolysierungsgefäßes gebracht, dessen Kathodenraum mit Wasser beschickt wird. Die Anode besteht aus Zink. Das durch anodische Auflösung des Zinks entstehende Zinkchlorid fällt die Seifen aus der Unterlauge, während im Kathodenraum aus dem diffundierenden Salz Ätznatron

---

[1]) Engl. P. Nr. 3138 von 1881. [2]) D. R. P. Nr. 310045.
[3]) Amerik. P. Nr. 558970.

gebildet wird. Man erhält so gleichzeitig kaustische Sodalösung und gereinigte Unterlauge. — Leider ist der Stromverbrauch groß. Mit Recht bemerkt E. Benz[1]: „Die Reinigung der Unterlauge kann einfacher und billiger durch direkten Zusatz von Zink- oder einem andern Metallsalz bewirkt werden."

Ein weiteres, wohl ebensowenig brauchbares elektrolytisches Verfahren ist Ferrier[2]) patentiert worden.

Reinigung von Glyzerin durch Elektro-Osmose[3]. Das Verfahren besteht darin, daß das zu reinigende Glyzerin zwischen Diaphragmen der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird, wobei die Diaphragmen so gewählt sind, daß sie unter den innegehaltenen Verhältnissen für Glyzerin praktisch undurchlässig sind, während die im allgemeinen elektrisch aktiveren Verunreinigungen das Diaphragma passieren können.

Zweckmäßig wird das Verfahren derart ausgeführt, daß man an der Kathode ein Diaphragma von negativem oder indifferentem Charakter, an der Anode ein Diaphragma von positivem Potential anwendet. Das negative Diaphragma läßt die basischen, organischen und anorganischen Reste sowie einen Teil der färbenden Bestandteile des Rohglyzerins in den Kathodenraum, das positive Diaphragma die sauren Reste anorganischer und organischer Natur in den Anodenraum wandern, während das Glyzerin im Mittelraum zurückgehalten wird. Gewisse Fremdsubstanzen kolloidaler Natur, z. B. Eiweißkörper, die in kolloidaler Lösung vorhanden sind und deren kolloidale Lösung meist durch die Anwesenheit von geringen Mengen saurer bzw. basischer Bestandteile bewirkt wird, fallen, soweit sie nicht abgewandert sind, im Mittelraum aus und können auf mechanischem Wege entfernt werden. Durch die trennende Wirkung des elektrischen Stromes werden auch diejenigen Verunreinigungen des Glyzerins, welche durch chemische Mittel nicht entfernt werden können, also wahrscheinlich in maskierter Form oder vielleicht als Adsorptionen vorliegen, freigemacht und im Mittelraum zur Ausscheidung gebracht oder nach den Seitenräumen übergeführt.

Die nachstehenden Beispiele sollen zur Erläuterung des Verfahrens dienen:

1. Rohglyzerin, herrührend von der Twitchellspaltung, wird, verdünnt mit Wasser, im Mittelraum einer dreiteiligen Zelle zwischen einem positiven Diaphragma, z. B. tierische Haut, Leder u. dgl., und einem negativen, z. B. Zellulose, Hanfgewebe u. dgl., der Einwirkung des elektrischen Stromes in der Wärme unterworfen. In den beiden Seitenräumen befindet sich die Elektrode und warmes Wasser, welches während des Prozesses unter Umständen erneuert wird. Nach Schließung des elektrischen Stromes beginnt die Abwanderung

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Chemie und Technol. der Öle und und Fette, Bd. 3, S. 71. [2]) Französ. P. Nr. 290581.

[3]) Reinigung von Glyzerin und ähnlichen Stoffen. (D. R. P. 354235 vom 18. I. 1919 der Elektro-Osmose A.-G. in Berlin.)

der Verunreinigungen des Rohglyzerins nach den Seitenräumen. Die Farbstoffe wandern zum größten Teil in den Kathodenraum. Alsbald beginnt sich bei vielen Glyzerinen auch ein Niederschlag im Mittelraum abzusetzen. Die zu erzielende Reinigung ist sehr erheblich. Das Glyzerin ist farblos und praktisch aschefrei.

Die Analyse eines Rohglyzerins vor und nach der elektroosmotischen Reinigung ergab z. B. folgendes Resultat:

| | Gesamtrückstand | Organische Substanz | Asche |
|---|---|---|---|
| Ursprüngliches Rohglyzerin | 0,235 % | 0,142 % | 0,093 % |
| Elektroosmotisch gereinigt | 0,014 % | 0,013 % | 0,001 % |

Im Mittel aus zahlreichen Versuchen ergab sich, daß 87 % der organischen Verunreinigungen und 98 % der Aschebestandteile entfernt werden, so daß das elektroosmotisch gereinigte Rohglyzerin ohne weiteren Reinigungsprozeß, z. B. für die Verarbeitung zu Dynamitglyzerin, Verwendung finden kann.

2. Autoklaven-Glyzerinwasser wird in der oben beschriebenen Weise der elektroosmotischen Reinigung unterworfen. Die Analyse des nur noch schwach gelb gefärbten, gereinigten Glyzerinwassers gegenüber dem nicht gereinigten lieferte folgendes Ergebnis:

| | Gesamtrückstand | Organische Substanz | Asche |
|---|---|---|---|
| Ursprüngliches Glyzerinwasser | 1,210 % | 0,950 % | 0,260 % |
| Elektroosmotisch gereinigt | 0,081 % | 0,071 % | 0,010 % |

3. Das verdünnte Unterlaugen-Rohglyzerin wird dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren ausgesetzt. Die Analyse des schwach gelb gefärbten, elektroosmotisch gereinigten Glyzerins gegenüber dem dunkelbraun gefärbten Rohglyzerin derselben Konzentration ergab:

| | Gesamtrückstand | Organische Substanz | Asche |
|---|---|---|---|
| Ursprüngliches Rohglyzerin | 2,350 % | 1,260 % | 1,090 % |
| Elektroosmotisch gereinigt | 0,120 % | 0,116 % | 0,004 % |

Vor der elektroosmotischen Reinigung des Rohglyzerins kann eine Vorreinigung in bekannter Weise, z. B. mit Bariumkarbonat und Schwefelsäure oder Oxalsäure usw., vorgenommen werden. Diese chemische Reinigung kann mit der elektroosmotischen Reinigung in der Weise verbunden werden, daß in den Mittelraum des Dreizellenapparates die notwendigen Agentien eingebracht werden. Es findet dann gleichzeitig mit der elektroosmotischen die chemische Reinigung statt. Es hat sich ferner gezeigt, daß ein Zusatz von kolloidalen oder adsorptionsfähigen Stoffen zu dem zu reinigenden Rohglyzerin vor oder während der Elektroosmose die günstige Wirkung hat, die Entfernung der Farbstoffe zu erleichtern und die Elektroosmose zu beschleunigen.

Als solche kolloidale bzw. adsorptionsfähige Stoffe kommen z. B. Kohle, Tierkohle, Aluminiumoxyd, Kaolin, Ton und dergleichen Entfärbungsmittel in Betracht.

Das Verfahren nach der Erfindung läßt sich außer bei Glyzerin auch bei ähnlichen Stoffen, wie z. B. Alkohol, Glykol und ähnlichen Alkoholen, mit Vorteil verwenden.

Die Patent-Ansprüche lauten: 1. Verfahren zur Reinigung von Glyzerin und ähnlichen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Stoffe in wässeriger Lösung zwischen Diaphragmen der Wirkung des elektrischen Stromes, gegebenenfalls in der Wärme, unterworfen werden. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reinigung der fraglichen Stoffe im Kathoden- oder Anodenraum einer durch Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum getrennten Zelle vornimmt. 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Stoffe in einem durch Diaphragmen von den Elektroden getrennten Zwischenraum und die Elektroden in den Seitenräumen untergebracht sind. 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Diaphragmen von elektronegativem oder elektropositivem Potential sind. 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das den Anodenraum abtrennende Diaphragma elektronegativen oder indifferenten Charakter hat. 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die elektropositiven und elektronegativen Diaphragmen aus organischem Stoff bestehen. 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während der Elektroosmose dem zu reinigenden Stoff bekannte chemische Reinigungsmittel zugesetzt werden. 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während der Elektroosmose Zusätze von kolloidalen oder adsorptionsfähigen Stoffen den zu reinigenden Stoffen im Mittelraum zugesetzt werden.

Wir wissen nicht, ob das Verfahren auch im großen bereits Anwendung gefunden hat, und vermuten, daß es für die Reinigung von Unterlaugen nicht in Frage kommt, da es nicht billig ist.

Ob sich das Verfahren für die Reinigung von Rohglyzerinen einführen wird, hängt von der Größe der Glyzerinverluste ab, die bei derartigen Veredlungsmethoden unvermeidlich sind.

Wenn wir uns nunmehr der **zweiten Gruppe** der Reinigungsverfahren der Unterlauge zuwenden, der Reinigung durch Kalk, so zeigt schon die nicht geringe Anzahl von Patenten, die für dieses Reinigungsverfahren erworben wurden, daß es seine Schattenseiten hat. Besonders wird da hervorgehoben das überaus lästige Schäumen. Schlecht entkalkte Unterlaugen geben bei der Konzentration Anlaß zur Inkrustation, welche Inkrustation die Ursache des Schäumens solcher vorgereinigter Lauge ist. Das erste Patent, das auf Reinigung der Unterlauge durch Kalk erteilt wurde, datiert vom November 1888 und ist an Matthew Highley[1]) gegeben. Nach der Patentschrift können aber statt Ätzkalk auch Baryt, Tonerde, oder eine

[1]) Amerik. P. Nr. 392919 vom 13. November 1888.

andere Erde oder Metalloxyde oder Hydrate verwendet werden, die sich mit den in den Unterlaugen enthaltenen Seifen- und Fettmassen verbinden. Gewöhnlich genügt ein halbes Pfund Kalk auf 100 Gallonen Lauge. In welcher Form der Kalk der Unterlauge zugesetzt wird, ist in der Patentschrift nicht angegeben, mutmaßlich als Kalkmilch. Die mit Kalk behandelte Lauge wird durch eine Filterpresse filtriert, um sie von eiweißartigen Stoffen, Fettsäuren usw. zu klären. Um die Seife, die Fettsäuren und die Eiweißstoffe vollständig abzuscheiden, wird die klare Lauge dann nochmals mit einem andern der oben genannten Chemikalien in gleicher Weise behandelt und danach wieder, wie vorher, filtriert. Die von der Filterpresse ablaufende Lauge wird dann auf ein spez. Gewicht von 1,150 bis 1,170 eingedampft. Nachher wird sie mit Schwefelsäure oder einer andern Säure im Verhältnis 1 bis $1^1/_2{}^0/_0$ zu der ursprünglich in Arbeit genommenen Lauge angesäuert. Hierauf wird wieder filtriert, um den durch den Säurezusatz bewirkten Niederschlag zu beseitigen. Der filtrierten Lauge wird kaustische Soda oder ein anderes Alkali in solchem Verhältnis zugesetzt, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Schließlich wird die Lauge konzentriert, bis sie einen Siedepunkt von $153^0$ C erreicht hat, um den Wassergehalt zu verringern, der die Salze am Ausscheiden hindert. — Die erhaltene Lauge ist dann für die Destillation geeignet.

Später haben sich Jos. Glatz und O. Lugo ein Verfahren patentieren lassen, wonach sie die Unterlauge mit dem Oxyd eines Erdalkali in hinreichender Menge behandeln, um die freien Fettsäuren zu binden, unter gleichzeitigem Rühren und Erhitzen. Die abgeschiedenen Verunreinigungen werden durch Filtration entfernt.

Es erübrigt noch die Besprechung der **dritten Gruppe** der Reinigungsverfahren.

Besser als Kalk wirken Metallsalze klärend auf die Unterlauge. Sie fällen kolloidal gelöste organische Verbindungen, wie Eiweiß, wodurch solche Laugen klarer und heller in der Farbe erhalten werden. Von den Metallsalzen werden Eisen- und ganz besonders Tonerdesalze mit Vorzug gewählt. Bei Benutzung dieser Salze wird die Alkalität zur Hälfte mit Salzsäure genommen; man setzt von ihnen so viel der Salzlauge zu, als noch Fällung eintritt, filtert und verfährt mit dem Überschuß der zugesetzten Metallsalze, bzw. auch der Soda, wie oben beschrieben.

Zuweilen werden Unterlaugen oberflächlich oder gar nicht vorgereinigt, mit Abdampf in offenen Behältern vorgedampft, diese erst bei 30 bis $40^0/_0$ Glyzeringehalt ausgiebig einer Reinigung unterworfen.

Der erste, der als Fällungs- und Reinigungsmittel für Unterlaugen Eisenvitriol und Tonerdesulfat verwendet hat, scheint L. M. Brochon[1]) gewesen zu sein (1882). Ihm folgte Jesse P. Battershall (1883) und Jos. van Ruymbeke (1891). Bei

---

[1]) D.R.P. Nr. 21586.

der großen Bedeutung, die der Name des letzteren für die Entwicklung der Glyzerinfabrikation hat, halten wir es für angebracht, auf das ihm patentierte Verfahren[1]) näher einzugehen:

Die Unterlauge wird zuerst mit Säure behandelt, um sie teilweise zu neutralisieren. Ruymbeke zieht zur Neutralisation Salzsäure vor und verwendet 25% der Säure, die erforderlich wäre, die Unterlauge vollständig zu neutralisieren. Dieses Säurequantum wird durch Titration festgestellt. Mit diesen 25% der zur Neutralisation erforderlichen Lauge wird sie innig vermischt. Dann wird schwefelsaure Tonerde, bzw. schwefelsaures Eisen in Lösung in solcher Menge zugegeben, daß vollkommene Neutralisation erfolgt. Ein geringer Überschuß schadet nichts, da er bei der weiteren Behandlung der Lauge beseitigt wird. Mit dieser Behandlung durch die schwefelsauren Salze soll erreicht werden, daß sich ein Niederschlag bildet, der aus Harz- und Fettstoffen und unlöslichen Eisen- oder Tonerdeseifen besteht, dem etwas Eisen- oder Tonerdehydrat und gewöhnlich Eiweißstoffe beigemengt sind. Alle diese Stoffe sind hinreichend fest, um durch Filtrieren entfernt werden zu können. Das nächste ist daher, diesen Niederschlag von der Flüssigkeit abzuscheiden. Der Niederschlag ist, wie schon gesagt, hinreichend fest, um durch Filtrieren beseitigt werden zu können. Wenn also ein geringer Überschuß von schwefelsaurem Salz zugegeben war, so befindet er sich jetzt in dem Niederschlag und wird mit diesem vollständig entfernt. Das Filtrat stellt dann eine klare, gereinigte Glyzerinlösung vor.

Von der Filterpresse aus fließt die klare Lauge in eine Kufe, die in einiger Entfernung vom Boden eine Schlange für indirekten Dampf hat. Hier wird die Lauge durch indirekten Dampf zum Sieden gebracht und so weit eingedampft, wie erforderlich ist, um sie destillieren zu können. Das Salz scheidet sich aus und setzt sich unterhalb der Schlange am Boden ab, während sich die klare Flüssigkeit oben befindet. Zurück bleibt dann am Boden des Gefäßes eine Salzmasse, die leicht zu entfernen ist. Von dem ihr anhaftenden Glyzerin wird sie befreit und ist dann hinreichend rein, um wieder zum Aussalzen in der Seifenfabrikation benutzt werden zu können.

Statt des schwefelsauren Eisens und der schwefelsauren Tonerde hat Ruymbeke zum Reinigen der Unterlauge ein Eisensalz zur Anwendung gebracht, das er „Persulfat“ nennt, eine Bezeichnung, die sehr unglücklich gewählt ist, da das Salz mit den Persulfaten, den Salzen der Überschwefelsäure, anscheinend nichts zu tun hat. Es stellt nach Benz ein grauschwarzes Pulver dar und soll durch Behandeln von Eisenvitriol mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden. Es besitzt die Eigenschaft, alle in der Unterlauge gelösten Seifen zu zersetzen und sich mit den Fettsäuren zu unlöslichen Eisenseifen zu verbinden.

---

[1]) Amerik. P. Nr. 458647 vom 1. September 1891 „Process of obtaining Glycerine from soap makers waste Lyes.“

W. E. Garrigues[1]) hat sich zur Aufgabe gestellt, die flüchtigen Fettsäuren, die in der Unterlauge enthalten sind, zu entfernen. Nach dem gewöhnlichen Reinigungsverfahren werden sie nur teilweise beseitigt, so daß sie sich noch im Destillat finden. Man sollte annehmen, daß die sämtlichen flüchtigen Fettsäuren beseitigt werden, wenn bei der ersten Behandlung der Lauge mit Säure so stark angesäuert wird, daß die sämtlichen Fettsäuren frei werden. Beim Eindampfen der Unterlauge würden sie sich dann mit den Wasserdämpfen verflüchtigen; dem steht aber entgegen, daß die Unterlauge, wenn sie freie Fettsäuren enthält, zu Anfang stark schäumt und der Schaum die flüchtigen Fettsäuren am Entweichen hindert. — Dieser Übelstand tritt nicht ein, wenn die Unterlauge erst dann hinreichend angesäuert wird, nachdem sie teilweise eingedämpft und dadurch viskoser geworden ist. — Ferner würde die Menge der zu behandelnden Flüssigkeit so groß werden, daß sie sich schwer bearbeiten ließe. Wird die dünne Flüssigkeit angesäuert, so gehen die flüchtigen Fettsäuren mit in das Filtrat über; säuert man erst die konzentrierte Unterlauge an, so werden die Fettsäuren größtenteils ausgeschieden und bei der zweiten Filtration entfernt.

Das Verfahren von Garrigues besteht darin, daß die Unterlauge zuerst mit Schwefelsäure neutralisiert, die unlöslichen Fettsäuren dann durch Aluminiumsulfat ausgefällt und die Tonerdeseifen abfiltriert werden. Hiernach wird die Flüssigkeit eingedampft, wobei sich Mineralsalze abscheiden, und sodann Bariumchlorid zugegeben, wodurch Bariumsulfat und Bariumseifen entstehen. Jetzt wird genügend Schwefelsäure zugesetzt, damit sie sich mit dem größten Teil der mit den flüchtigen Fettsäuren verbundenen Alkalien verbindet, wodurch diese in der teilweise konzentrierten Flüssigkeit in zum Teil ungelöstem Zustande frei gemacht werden. Man filtriert sie mit dem sie umgebenden Bariumsulfat ab, dampft die erhaltene Flüssigkeit, um sie vom Wasser und den übriggebliebenen Fettsäuren zu befreien, im Vakuum ab, setzt Natriumkarbonat zu, und das Glyzerin ist zur Destillation bereit.

Unterlaugenverarbeitung nach Otto Sachs[2]). Nachdem das in der Unterlauge enthaltene freie Alkali durch Ausstechen mit Fettsäure beseitigt ist, wird sie mit arsenfreier Salzsäure angesäuert, wodurch in Lösung befindliche Seife zerlegt wird. Die frei werdende Fettsäure wird durch ein Metalloxyd oder ein Erdalkalioxyd in eine unlösliche Verbindung übergeführt. Zur bessern Durchmischung der Masse bedient man sich eines Luftkompressors, mit dem man während einer halben Stunde durch die offenen Schlangen Luft einleitet, wodurch neben einer gründlichen mechanischen Durcharbeitung der Masse auch eine oxydierende Wirkung erzielt wird. Als sehr zweckmäßig hat es sich erwiesen, eine unlösliche Eisenseife herzustellen, und man bedient sich hierzu des billigen Abfallproduktes, des Eisenoxydhydrats. Am besten bereitet man eine Eisenchlorid-

[1]) Amerik. P. Nr. 774172. [2]) Seifens.-Ztg. 1907, S. 601, 642 und 665.

lösung, die man in einer der freien Fettsäure entsprechenden Menge zuzusetzen hat. An Salzsäure werden auf 1 Tonne Unterlauge ungefähr 10 bis 20 kg gebraucht. Der Verbrauch an Eisenoxydhydrat beträgt auf die Tonne Unterlauge $^4/_5$ bis 1 kg. Durch eine kleine Filtration überzeugt man sich, ob das Filtrat wasserklar abläuft und ob es nach erfolgter Abkühlung und weiterem Zusatz von Salzsäure auch hell und klar bleibt. Ist eine Trübung vorhanden, so war die zugegebene Salzsäure- und Eisenmenge nicht genügend, es hat ein nachträglicher Zusatz stattzufinden.

Den beim Zusatz von Salzsäure aus den Alkalisulfiden frei werdenden Schwefelwasserstoff bindet man im Augenblick des Entstehens an gelöstes Metalloxyd. Natronhydrat und Natronkarbonat werden bei der Ansäuerung in Natriumchlorid unter Freiwerden der Kohlensäure übergeführt.

Die Abscheidung der schleimigen organischen Stoffe vollzieht sich sehr gut. Das unlösliche fettsaure Eisen schwimmt mit anderen ausgefällten organischen Verunreinigungen obenauf und wird abgehoben. Hierauf wird die Flüssigkeit in einer Filterpresse durch Leinwand filtriert. Das Filtrat soll höchstens schwach gelblich gefärbt sein.

Nach dieser ersten Hauptreinigung wird die Flüssigkeit durch vorsichtiges Zusetzen von Natronlauge neutralisiert. Auch hierbei bedient man sich zur bessern Durchmischung des Einblasens von Luft mittels eines Kompressors. War bei der ersten Behandlung zuviel Eisenchlorid angewendet, was leicht an der Färbung des Filtrats zu erkennen ist, so wird das Eisen jetzt wieder ausgefällt, und man erhält nach der Filtration durch Leinwand in der zweiten Presse ein Filtrat, das zur weitern Verarbeitung im Vakuumapparat geeignet ist.

Verbeek[1]) gibt in der Seifensieder-Zeitung eine Unterlaugen-Reinigung nach Armand Gerber wieder.

Die Unterlauge wird nahezu neutralisiert und zwar mit Salzsäure. Dann wird 50proz. Lösung von Eisenchlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) bei Siedehitze solange zugesetzt, bis in einer in einem Reagierzylinder filtrierten klaren Probe nach dem Aufkochen und auf Zusatz von einigen Tropfen einer klaren Eisenchloridlösung, auch nach einigem Stehen, kein Niederschlag mehr entsteht, die Probe also vollkommen klar bleibt.

Bei dem Verfahren ist es unbedingt erforderlich, die mit Eisenchlorid behandelte Lauge durch hölzerne Filterpressen zu filtrieren, da Gußeisen von der in der Lauge vorhandenen freien Salzsäure viel stärker als von verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird.

Der erste Filterschlamm ist hier stets schwarzbraun gefärbt, weil die Eisenseife eine dunkle Farbe hat, während die Tonerdeseife weiß ist. Auch das erste Filtrat ist infolge eines Überschusses an Eisenchlorid dunkler gefärbt. Eine bedeutende Aufhellung der Lauge erfolgt erst später bei Behandlung mit Natronlauge, da dann das Eisen gefällt wird.

---

[1]) Seifensieder-Ztg. 1921, S. 202.

Der zweite Filterschlamm hat meist eine schmutzig-dunkelgrüne Farbe, die aber an der Luft rasch in braunrot umschlägt, genau so wie Ferrohydroxyd, welches durch Oxydation in Ferrihydroxyd übergeht. Die schmutzig-dunkelgrüne Farbe des Filterschlammes erscheint namentlich bei Laugen, die von der Verarbeitung schlechter Fette herrühren.

Ein Nachteil des Eisenchlorids ist, daß die Apparaturen aus Eisen und Blei von den Laugen, besonders den heißen, stark angegriffen werden und daß das Eisenchlorid erheblich teurer als Tonerdesulfat ist. Gebraucht wird von beiden Chemikalien ungefähr die gleiche Menge.

Da das zweite Filtrat mit Salzsäure auch neutralisiert wird, so enthält das beim Eindampfen der Lauge ausgeschiedene Salz kein Natriumsulfat, vorausgesetzt, daß die Unterlauge von vornherein sulfatfrei war. Es ist dieses ein Vorzug des Eisenchlorids, da Kochsalz sich in größeren Kristallen ausscheidet als Gewerbesalz und sich deshalb auch leichter zentrifugieren und entglyzerinieren läßt.

Hier möge noch ein Verfahren Platz finden, das von Verbeek[1]) im Laboratorium ausgearbeitet, aber noch nicht im Großbetrieb ausgeführt wurde. Die Reinigung soll danach vorzüglich, das Verfahren selbst aber teuer sein, und zwar in bezug auf die Apparatur und die laufenden Betriebskosten, da die Lauge öfter mit Chemikalien behandelt wird und infolgedessen dreimal filtriert werden muß. Deshalb eignet es sich für sehr unreine Laugen, aber nur dann, wenn sie nicht zu glyzerinarm sind.

Die Unterlauge wird heiß mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, und zwar derart, daß nicht nur Soda und Ätznatron neutralisiert, sondern auch die in der Lauge vorhandenen Natronseifen vollständig in freie Fettsäuren und Sulfate zerlegt werden, was man daran erkennen kann, daß eine filtrierte Probe beim Aufkochen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sich nicht mehr trübt. Vor der Säuerung wird natürlich auch hier die Seifen- und nachher die Fettsäuredecke tunlichst abgenommen. Die jetzt stark sauer reagierende Lauge wird mit überschüssiger Kalkmilch gekocht, wodurch ein Teil der freien Fettsäuren in Form von Kalkseifen und die Eisenverbindungen gefällt werden. Gleichzeitig geht dann Gips in Lösung, und zwar mehr, als einem gesättigten Gipswasser entspricht, da Gips in Glyzerin etwas löslicher ist als in Wasser. Je nachdem der Niederschlag schleimig oder nichtschleimig ist, wird die kalk-alkalische Lauge unter eigenem Gefälle oder mittels Pumpendruck durch eiserne Filterpressen filtriert (Filtrat I). Dieses Filtrat wird siedend heiß und genau wie bei dem gewöhnlichen Tonerdesulfatverfahren mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert und dann mit überschüssiger Tonerdesulfatlösung behandelt, wodurch der größte Teil der noch nicht beseitigten Fettsäuren als Tonerdeseifen gefällt wird. Jetzt wird die Lauge mit Pumpendruck durch hölzerne Filter-

[1]) Seifensieder-Ztg. 1921, S. 203.

pressen filtriert, da sie sauer ist (Filtrat II). Man kann auch eiserne Filterpressen anwenden, was diesen wohl schadet, doch die Reinigung selbst nicht beeinträchtigt; dabei geraten aber wieder Eisensalze in die Lauge. Das Tonerde-Filtrat II wird nun siedend heiß mit Sodalösung versetzt, bis bei einer filtrierten Probe nach dem Aufkochen und auf Zusatz von einigen Tropfen einer klaren Sodalösung, auch nach einigem Stehen, weder ein Niederschlag noch eine Trübung entsteht, die Probe also vollkommen klar bleibt. Hierdurch werden die überschüssige Tonerde, die eventuell vorhandenen Eisenverbindungen und auch der Gips gefällt, letzterer, weil er in Kalziumkarbonat verwandelt wird. Nunmehr wird die wieder alkalisch reagierende Lauge unter eigenem Gefälle durch eiserne Filterpressen filtriert (Filtrat III). Dies Filtrat wird zur Beseitigung der überschüssigen Soda heiß mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, dann mit Natronlauge bis zur Alkalinität von 0,01 $^0/_0$ NaOH versetzt.

Der Kalk wird am besten als Kalkmilch von 18$^0$ Bé verwendet, da sich diese noch leicht, eine höhergradige Kalkmilch jedoch nicht mehr spindeln läßt.

Es ist nicht ratsam, die Soda in fester Form zuzusetzen; man verwendet vielmehr stets Sodalösungen, und zwar im Sommer eine 18proz., im Frühjahr und Herbst eine 14proz. und im Winter eine 9proz., und isoliert sorgfältig außerdem den Sodabehälter sowie die Rohrleitung von diesem Behälter nach dem Präpariergefäß. Dann ist es so gut wie ausgeschlossen, daß Soda aus den Lösungen auskristallisiert, was bei stärkeren Lösungen, als den oben genannten, und bei einer nicht isolierten Apparatur leicht eintreten kann und dann zu sehr unliebsamen Verstopfungen der Rohrleitung führt.

## Technische Durchführung einer Vorreinigung.

Von einem Bottich oder auch verbleiten Eisenbehälter wird die Unterlauge aufgenommen. Gefüllt wird bis zu 75$^0/_0$ des Rauminhaltes, der übrige Raum bleibt als Schaumzone vorbehalten. Durch eine im Bottich befindliche geschlossene Spiralschlange streicht Dampf, bis die Lauge auf fast Kochhitze gekommen ist. Nun läßt man auch Druckluft durch eine Kochschlange, die auf dem Boden des Laugenbehälters gelagert ist, streichen, setzt von der arsenarmen Salzsäure eine bestimmte Menge partienweise zu, die hinreicht, die Alkalität soweit zu zerstören, daß rund $^1/_4{}^0/_0$ auf Soda gerechnet in der Unterlauge erhalten bleiben. Die Säure muß allmählich zugesetzt werden, da der Austrieb der entweichenden Kohlensäure bei so hoher Temperatur stürmisch geschieht. In einem Holzgefäße von 5—600 l löst man schwefelsaure Tonerde. Diese Lösung kann recht konzentriert sein. Von ihr setzt man wieder partienweise soviel dem noch mit Preßluft bewegten Inhalte des Fällungsbottiches zu, als noch Fällung damit eintritt. Ist dies erreicht, so wird gefiltert; doch ist es gut, Luft weiter durch die zu

filternde Unterlauge ziehen zu lassen, um ein Absitzen vom Tonerdeniederschlage im Fällungsgefäße zu vermeiden. Empfehlenswert ist es, die Filterpresse für diesen Fall statt aus Eisen von Holz zu wählen, da doch das Filtrat sauer reagiert.

In einem Holzbottiche, einem zweiten Behälter, wird obigem Filtrate mit starker Sodalösung bei Kochhitze der Tonerdeüberschuß genommen. Die Durchmischung besorgt wiederum Druckluft, weshalb neben der geschlossenen Dampfschlange auch eine offene Schlange in den Bottich für Sodafällung verlegt werden muß. Hierauf wird durch eine zweite Filterpresse gefiltert; diese kann aus Eisen bestehen, da jetzt das Filtrat alkalisch ist. Die Lauge ist jetzt oft gelber als nach der Tonerdefällung, doch schwindet dieses stärkere Gelb nach der nun folgenden Neutralisation mit Salzsäure. Die Unterlauge ist so reif für die Verdampfung auf Rohglyzerin.

Die Filtrationen gehen entweder unter Eigendruck der Unterlauge oder mittels einer Druckpumpe vor sich.

Die so beschriebene Arbeitsweise für Unterlaugenreinigung ist in untenstehender schematischer Skizze (Abb. 29) verbildlicht.

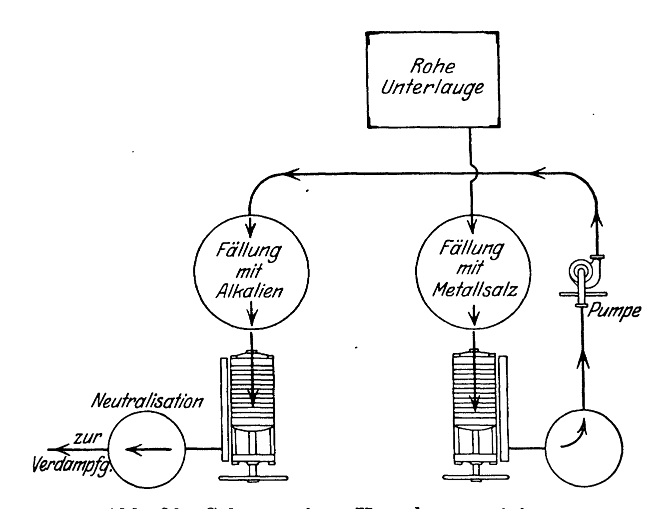



Abb. 29. Schema einer Unterlaugenreinigung.

Während der Aufarbeitung des Gärungsglyzerins hat man gute Erfahrungen mit einer Säurekochung der glyzerinhaltigen Schlempen gemacht. Diese ließe sich natürlich auch für Unterlauge in Anwendung bringen, doch verteuert sie das zu erwartende Rohglyzerin bedeutend.

Zuweilen wird die Alkalität der Salzlaugen mit Säuren nicht angegriffen, sie wird unter Aufwand größerer Mengen schwefelsaurer Tonerde genommen, bis, wie oben beschrieben, keine Fällung mehr eintritt. Dann muß aber an Stelle der Luftrührung ein mechanisches Rührwerk in den Fällungsbottich montiert werden, da die

Luft zu sehr Schaum schlägt. Das Filtrat wird, entsprechend der größeren Niederschlagsmenge, auch sichtlich heller.

Wie weit die Alkalität der Unterlauge genommen werden soll, macht man am besten von einigen Vorversuchen abhängig.

Die Behandlung von Salzlaugen mit Eisenchlorid geht analog der Tonerdefällung vor sich. Die Eisenseifen hindern die Filterung etwas mehr als Tonerdeseifen, auch dann, wenn Eisenhydrat zugegen ist. Auch ist die Haltbarkeit der Filtertücher mehr gefährdet als bei Tonerdeniederschlägen.

Die Rückstände in der Filterpresse werden, kurz gewaschen und mit Dampf gut entwässert, aus der Presse entfernt.

Die Waschwässer, arm an Glyzerin, würden die Verdampfung nicht lohnen. Sie werden selbst wieder als Waschwässer zu glyzerinreicheren Stoffen genommen, so von den Tonerdeseifen zum Auswaschen der entleerten Unterlaugen-Barrels, vom Tonerdehydrat zum Aussüßen des Zentrifugensalzes. Die Metallseifenrückstände lassen sich wiederum in der Papierindustrie verwenden. Mit dem Tonerdehydrat aus der Sodafällung läßt sich schwefelsaure Tonerde sparen, indem es zur Seifenfällung ein bis zweimal mit verwendet wird. Der Salzlaugenteer, der sich ergibt, wenn man Unterlaugen mit einem Überschuß von Säuren behandelt, kann nach gründlichem Auswaschen destilliert werden, wobei sich Goudron und Fettsäuredestillate in brauchbarer Güte ergeben.

Die aufgewendeten Chemikalien seien ebenfalls alle frei von Arsen. Mit Eisensalzen vorgereinigte oder versetzte Unterlaugen enthalten weniger Arsen als mit Tonerde gereinigte. Es empfiehlt sich daher auch, zur Tonerdefällung etwas Eisenchlorid mit zu verwenden.

Der Chemikalienverbrauch ist naturgemäß in der Menge sehr schwankend. Von der Tatsache ausgehend, daß die Größe der Niederschlagsmenge ein Maß für die Reinheit und der damit im Zusammenhange stehenden Aufhellung der gereinigten Unterlauge ist, ist es gut, mit den angewendeten Metallsalzen nicht zu sparen. Der Säureverbrauch und die Sodamenge sind ja mehr oder weniger von diesen abhängig und begrenzt. Sollte eine Unterlauge mehr als im Durchschnitte alkalisch, also schlecht ausgestochen sein, dann wird, diesem Umstande entsprechend, der Verbrauch an Mineralsäure ganz bedeutend steigen.

Man kann auf 10000 kg Unterlauge im Mittel rechnen:

150 kg Schwefelsäure oder
280 „ Salzsäure,
90 „ schwefelsaure Tonerde und
25 „ Soda.

### b) Die Verdampfung der vorgereinigten Unterlauge auf Rohglyzerin und Gewerbesalz (Kochsalz).

Bei Glyzerinwasser ist die Verdampfung ohne Vakuum durchführbar, bei Salzlauge praktisch nicht. Die Unterlauge hat ein

Raumgewicht von 1,14 bei 15° C, ist demnach eine ziemlich starke Lösung von Kochsalz, mit dessen Ausscheidung während der Konzentration der Lauge gerechnet werden muß. Die Vakuumverdampfapparate, wie diese für Glyzerinwässer Verwendung finden, eignen sich daher nicht ohne weiteres für die Salzlaugenverdampfung, wohl aber umgekehrt: ein jeder Salzlaugenverdampfer ist für die Glyzerinwassereindickung sofort verwendbar.

Von der guten chemischen Reinigung der Unterlauge hängt der glatte Verlauf der Verdampfung ab. Je unreiner die Unterlauge ist, um so mehr schäumt sie und führt unvermeidlich das Übersteigen der Flüssigkeit herbei. Ist die Behandlung dagegen so erfolgt, wie es nach vorausgegangener Analyse im Laboratorium für die Klärung der Lauge und die Beseitigung der Fremdstoffe sich als notwendig gezeigt hat, so stellen sich bei der Verdampfung keinerlei Schwierigkeiten ein, da die zu verdampfende Flüssigkeit vorwiegend nur noch Glyzerin und Salze enthält.

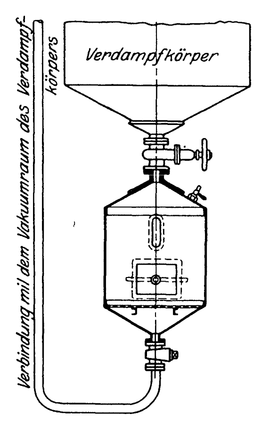


Abb. 30. Salznutsche.

Die Unterlaugen-Verdampfapparate bestehen aus dem Verdampfkörper und einer Salzfangvorrichtung, auch Salznutsche oder kurz Salzsack genannt (Abb. 30). Diese ist mit dem Boden des Verdampfkörpers durch einen Schieber und der Boden der Nutsche durch eine Rohrverbindung mit dem Vakuumraume des Verdampfers verbunden.

Diese Vorrichtung, so geschaltet mit dem Verkocher, wie in obiger Abbildung dargestellt ist, gestattet, das ausgeschiedene Kochsalz während des Betriebes aus dem Verdampfraume ohne Unterbrechung der Konzentration zu entfernen, abzunutschen und die Mutterlauge in den Verdampfer zurückzuleiten. Statt des Schiebers verwendet man auch einen Kegel, der mittels einer Übersetzung und eines Handrades gegen einen Sitz gedrückt wird, welcher in einer Nut, wenig hervorstehend, einen Gummiring (Dichtung) trägt. Bei zunehmender Konzentration scheidet sich Kochsalz aus der Unterlauge aus und sitzt, da spezifisch schwerer, am Boden des Verdampfers ab. Durch die Verbindung des Bodenteiles mit dem Salzfänger rutscht es weiter und gelangt in diesen, sammelt sich dort, durch ein Sieb zurückgehalten, bis zum Schauglase desselben an. Jetzt wird der Schieber geschlossen, der Bodenhahn und Lufthahn geöffnet und durch den Bodenhahn der Nutsche zieht nun alles Flüssige nach dem Verdampfapparate zurück. Nach dem Trockennutschen wird der Bodenhahn des Salzsackes geschlossen und das trocken genutschte Salz durch die Salzfängertüre entfernt. In diesem Zustande kann das Salz, je nach der vorgeschrittenen Konzentration der Unterlauge, bis zu $6^0/_0$ Glyzerin enthalten. Um dieses Glyzerin zu gewinnen, dem Salze entziehen zu können, pflegt

man es Zentrifugen zu übergeben. Dazu eignen sich am besten solche mit Unterentleerung. Mit vorgereinigter Unterlauge oder auch Unterlaugenwaschwässern angemaischt, kommt das Salz auf die Zentrifuge, wird dort trocken geschleudert und nachher mit Dampf gedeckt. Oder das Salz kommt von der Nutsche unmittelbar in die Schleuder und wird dort mit vorgereinigter Unterlauge und nachher mit Dampf gedeckt. In beiden Fällen erzielt man Kochsalz mit 0,1 bis 0,2 $^0/_0$ Glyzerin. Das erhaltene Gewerbesalz fällt in einer Menge von 12 bis 16 $^0/_0$ auf Unterlauge gerechnet an, ist meist weiß oder schwach gelb und kann sofort wieder der Seifenerzeugung zugeführt werden.

Abb. 31. Salzlaugen-Verdampfapparat.

Die Verdampfung der Unterlauge kann zu Beginn mit Abdampf, muß aber später mit Frischdampf geschehen und wird bis zu einer Dichte von 33$^0$ Bé fortgesetzt, ohne durch die Entfernung des Kochsalzes unterbrochen werden zu müssen. Genannte Dichte ist erreicht, sobald das Rohglyzerin im Vakuum die Temperatur von 125$^0$ C angenommen hat.

Die fertig gedämpfte Unterlauge, das Unterlaugen-Rohglyzerin, ist von kirschroter Farbe, dickflüssig, besitzt noch schwebende Salzteilchen, von denen man heiß filtriert. Der Glyzeringehalt ist rund 80, die Asche 8 bis 10 und der organische Anteil 3 bis 4 $^0/_0$. Nach dem Erkalten scheidet sich bzw. kristallisiert noch Kochsalz aus, weswegen Unterlaugen-Rohglyzerine erst über ein Ruhegefäß zur Destillation bzw. zum Versandt kommen.

Dämpfer mit Nutsche und Vorlage, eine Salzlaugenverdampfung, wie sie C. E. Rost & Co., Dresden, liefert, ist aus Abb. 31 zu ersehen. Als Heizsystem können Spiralschlangen oder auch Siederohre gedacht sein.

Eine Unterlaugenvorreinigung mit Verdampfung von Paul Zwicker & Co. in Bernburg (Saale) zeigt Abb. 32.

Diese besteht aus dem Kochbottich $K$ der Filterpressenpumpe $P$, der Filterpresse $F_1$ für die erste Filterung, dem Reservoir $L_1$ für das erste Filtrat, dem Zwischenbehälter $L_2$, der Filter-

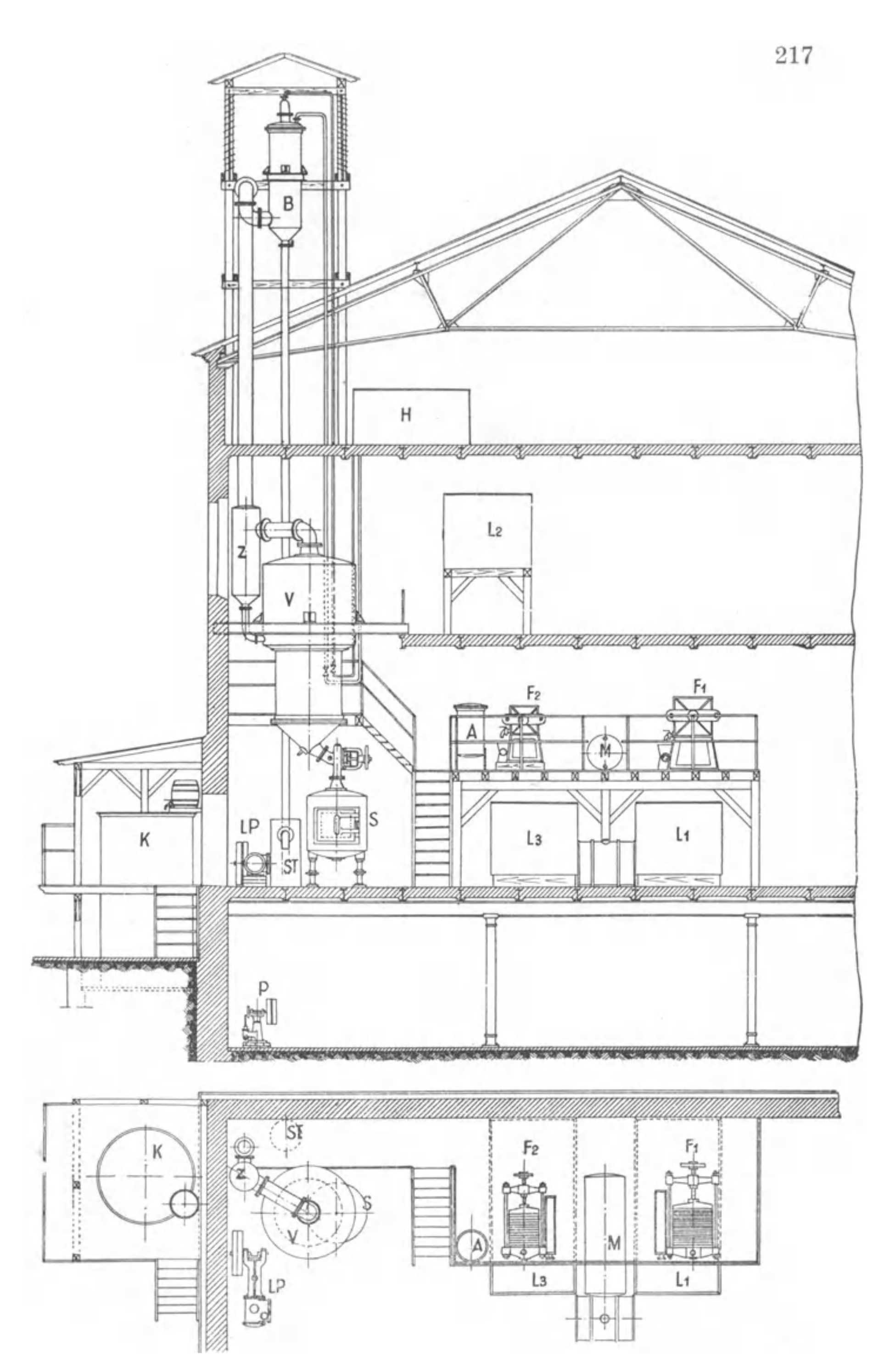



Abb. 32. Unterlaugenvorreinigung und Verdampfung von **Paul Zwicker & Co.** in Bernburg (Saale).

presse $F_2$ für die zweite Filterung, dem Reservoir $L_3$ für das zweite Filtrat, dem Vakuum-Verdampfapparat $V$ mit Zwischenkondensator $Z$, dem Salzfänger $S$ mit geschlossener Nutsche, der Luftpumpe $LP$, dem Heißwassermontejus $A$ zur Aussüßung der Filterpreßkuchen, dem Vakuummontejus $M$ zum Absaugen des fertigen Unterlaugen-Rohglyzerins und dem Vorratsbehälter für Rohglyzerin, wenn dieses nicht unmittelbar in Fässer abgelassen wird. Bei der Anlage mit Trockenluftbetrieb kommt noch hinzu das barometrische System, bestehend aus dem Barometerkondensator $B$ und dem Standgefäß $St$. Es ist zweckmäßig, das Kühlwasser zur Kondensation der Brüden vorher zu entlüften und deshalb einem hochstehenden Kühlwasserbehälter $H$ zu entnehmen.

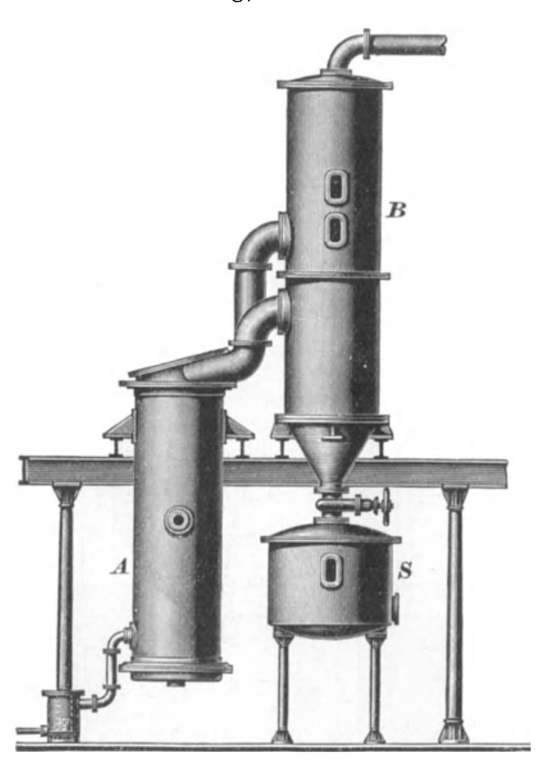


Abb. 33. Schnellzirkulations-Verdampfer von G. Sauerbrey, Maschinenfabrik A.-G., Staßfurt.

Schnellzirkulations-Verdampfer der Firma G. Sauerbrey, Maschinenfabrik Akt.-Ges. in Staßfurt. Der Apparat, in Abb. 33 wiedergegeben, besteht aus einem Heizkörper $A$, dem Verdampfer $B$ und einer Salznutsche $S$. Infolge seiner Anordnung unter Flüssigkeitsdruck findet im Heizkörper keine Verdampfung statt. Die Unterlauge wird dort erhitzt und tritt infolge des Auftriebes der heißen, leichteren Unterlauge, unterstützt durch die Dampfentwickelung im Verbindungsrohr, vom Heizkörper zum Verdampfer mit großer Geschwindigkeit in den Verdampfkörper ein. In diesem Raume gibt die Unterlauge ihre überschüssige Wärme unter Dampfbildung ab und tritt etwas tiefer aus dem Verdampfer wieder in den Heizkörper über, wobei das bei der Unterlaugenverdampfung zur Ausscheidung gekommene Salz durch das Bodenventil des Verdampfers in die Nutsche fällt.

Wird nun der Brüden zur Heizung einer zweiten Garnitur Verdampfer in Verwendung gebracht, so ist der Ausnützung des Dampfes auch weitgehend Rechnung getragen. Für Unterlaugen-

verdampfung bewähren sich diese Apparate gut, obwohl die letzte Phase der Verdampfung gegen Rohglyzerinstärke zu insofern schleppend geht, als der Wassergehalt des Unterlaugen-Rohglyzerins nurmehr etwa 6 bis 8 % ist; die Zirkulation wird träger und dadurch rückt die Inkrustation der Heizrohre in den Bereich der Möglichkeit.

Der Umlauf-Verdampfapparat „Patent Brandt“ von Munk & Schmitz in Köln-Poll ähnelt einem Wasserröhrenkessel, um, wie schon der Name des Verdampfers sagt, den Umlauf der zu verdampfenden Flüssigkeit erhöhen zu können.

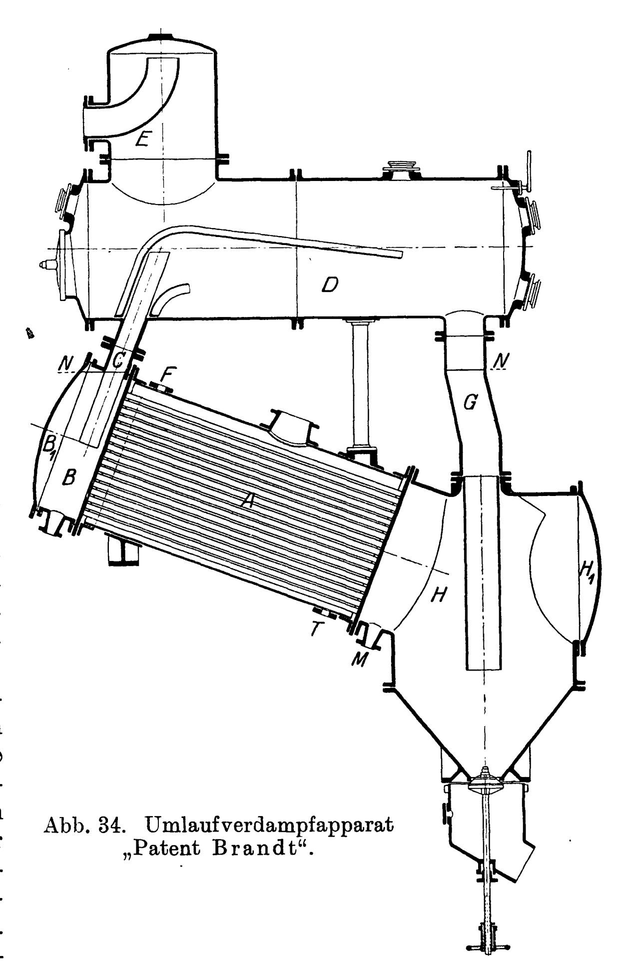



Abb. 34. Umlaufverdampfapparat „Patent Brandt“.

Der Apparat Abb. 34 besteht aus dem unteren schräg liegenden Heizkörper *A* und dem oberen wagrecht liegenden Brüden-Abscheidungskörper *D*. Vorn und hinten sind an dem Heizkörper Flüssigkeitskammern *B* und *H* angesetzt, welche mit Deckeln $B_1$ und $H_1$ verschlossen sind.

Die vordere Kammer steht durch den schmalen, aber über die ganze Breite der Kammer gehenden Stutzen *C*, die hintere Kammer durch das Verbindungsrohr *G* mit dem Oberkörper *D* in Verbindung. *F* ist der Dampfzuführungsstutzen für die Heizkammer und *T* der Kondenswasser-Ausgang. Der Oberkörper trägt den Dom *E* mit dem Brüdenausgangsstutzen. Die zu verdampfende Flüssigkeit wird durch den Stutzen *M* in den Apparat eingeleitet; die Entleerung erfolgt durch den Konus.

Bei dieser Sonderkonstruktion für Unterlaugenverdampfung ist die hintere Flüssigkeitskammer zu einem Salzabscheider erweitert, der mit dem Ablaßventil verschlossen ist. Das Rücklaufrohr *G* ist ein Stück in den Salzabscheider hinein verlängert. Alles

in der Salzlauge schwebende Salz wird somit in den unteren Teil des Abscheiders geführt, und da dies die einzige Stelle im Apparate ist, in welchem die Flüssigkeit sich in verhältnismäßiger Ruhe befindet, so sinken diese Teile vermöge ihrer größeren Schwere nach unten und sammeln sich in dem Konus, aus welchem sie von Zeit zu Zeit durch das Ventil abgelassen werden können.

Für die Verdampfung wird nur so viel Unterlauge in den Apparat eingezogen, daß die Heizrohre gerade davon bedeckt sind, also ungefähr bis zur Linie $N$—$N$. Wird nun durch den Stutzen $F$ der Heizkammer Dampf zugeführt, so beginnt die in den Heizrohren stehende Flüssigkeit sich zu erwärmen und zu verdampfen, so daß die Rohre mit einem Gemisch von Flüssigkeit und Dampfblasen erfüllt sind. Infolge des Auftriebes steigt dieses Gemisch in den schrägen Heizrohren nach oben, tritt durch die Kammer $B$ und durch den Stutzen $C$ in den Oberkörper. Hier breitet sich das Gemisch aus und durch die außerordentlich große, Dampf abgebende Oberfläche findet eine sehr vollkommene Brüdenabscheidung statt, so daß das Mitreißen von Flüssigkeitsteilchen und damit Verlust ausgeschlossen ist. Die Flüssigkeit läuft durch den hinteren Abfallstutzen $G$ zur hinteren Kammer zurück, dringt wieder in die Heizrohre und beginnt den Kreislauf von neuem. Durch die geringe Flüssigkeitshöhe im Apparate und des völlig unbehinderten Umlaufes genügen ganz geringe Temperaturdifferenzen, um lebhafte Zirkulation und Verdampfung zu erzielen. Infolge dieser lebhaften und gleichmäßigen Zirkulation kann für eine gegebene Verdampfungsleistung die Heizfläche eines Brandt-Apparates bis zu 20 % kleiner genommen werden, als bei gewöhnlichen Apparaten. Der Flüssigkeitsinhalt eines Apparates während des Kochens beträgt bei großen Apparaten wenig über 1 cbm. Dies ist von besonderem Vorteil für alle Fälle, in denen die zu verdampfenden Flüssigkeiten für längere Einwirkung höherer Temperaturen empfindlich sind.

Die Flüssigkeitskammern an den beiden Enden des Apparates sind, wie schon oben erwähnt, mit Deckeln verschlossen. Nach Öffnung der Deckel sind die Heizrohre ohne weiteres zugänglich und sind Ausbesserungen und Reinigungsarbeiten an diesen leicht vorzunehmen.

Durch die überaus lebhafte ununterbrochene Zirkulation an den Heizrohren entlang wird ein Ansetzen von Salzen aus der Unterlauge weitgehendst verhindert.

Im Vergleiche zu den bisher geschilderten Einkörperverdampfern bieten die Zwei- und Mehrkörperapparate den wesentlichen Vorteil eines beträchtlich geringeren Dampfverbrauches. Beim Einkörperverdampfer wird der Brüdendampf abgezogen und geht mit der ganzen ihm innewohnenden Wärmemenge im Kondenswasser verloren. Wie in der Zuckerindustrie der heiße Brüden der Verdampfapparate zur höchsten Ausnützung seiner Wärme kommt durch Hintereinanderschaltung mehrerer Verdampfkörper, so zwar, daß der

Brüden des vorstehenden Apparates in die Heizkammer des nächstkommenden Verdampfers tritt, so ist man auch in der Glyzerinindustrie bestrebt, die Glyzerinwässer besonders großer Mengen auf

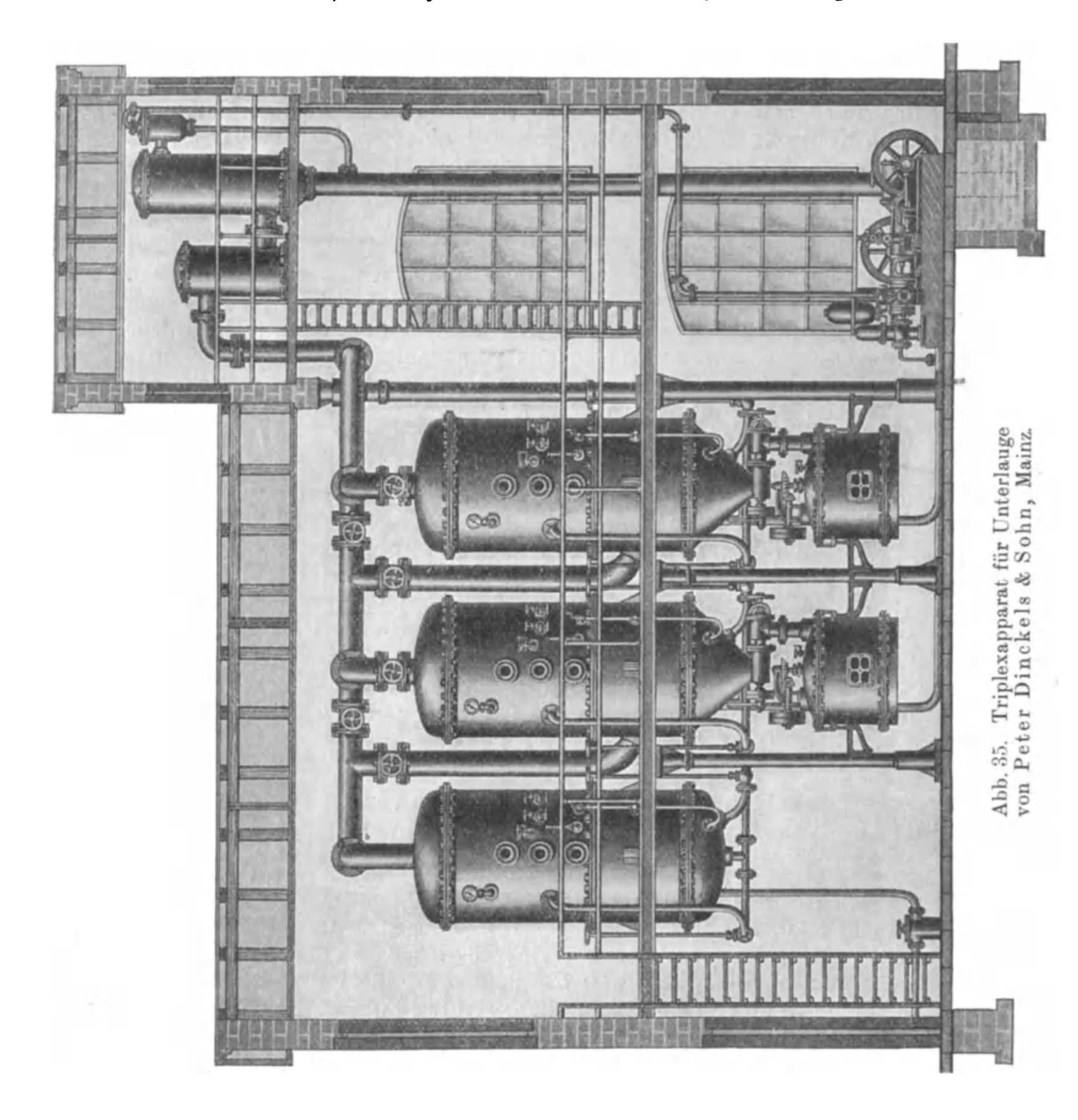


Abb. 35. Triplexapparat für Unterlauge von Peter Dinckels & Sohn, Mainz.

diese Weise zu bewältigen. Wenn wir die Mehrkörperapparate der Zuckerindustrie erwähnen, so können wir bei der Glyzerinwasserverdampfung wohl nur vom Zweikörpersystem sprechen. Glyzerinwässer, im besonderen Unterlaugen, enthalten trotz aller Vorreinigung

Salze niedrig molekularer, also leicht flüchtiger Fettsäuren wie Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure und andere mehr, die selbst aus schwach alkalischer Lösung beim Kochen zum Teile sich abspalten und in den Brüden gelangen. Solcher Brüden wirkt äußerst zerstörend auf die Heizkammer.

Beim Mehrkörperverdampfapparate hat man besonders darauf zu achten, daß die Kondenswässer des Brüdendampfes nicht ohne Kontrolle auf ihren Glyzeringehalt ablaufen, da durch kräftiges Schäumen des Kochgutes selbst die beste Schaumvorlage auf kurzem Wege nicht imstande ist, die feinen mitgerissenen Bläschen des Kochgutes aus dem Brüdendampfe zurückzuhalten.

Ein weiterer Vorteil der Mehrkörperapparate ist, daß heiße und vorgedampfte Lauge zur schon weiter eingedickten zugezogen wird. Führt man diese Ökonomie auch bei der Unterlaugenverdampfung durch, so wird dadurch die Inkrustation unterstützt; eine nicht vorgedickte Unterlauge zur bereits vorgedampften zugezogen, bringt für Kochsalz in den Verdampfapparat Lösungsverhältnisse, welche die Inkrustation vielmehr hindern, als es zugezogene vorgedickte Lauge vermag.

Die Qualitätsunterschiede der Glyzerinwässer, wie Saponifikatwässer, Azidifikationswässer und Unterlaugen, fordern auch ein gesondertes Eindampfen einer jeden Gattung für sich. Dadurch tritt die Frage, Mehrkörperverdampfung, eigentlich nur an sehr große Glyzerinerzeuger oder an solche Fabriken heran, die Unterlaugen allein verarbeiten, die aber bis heute vom Mehrkörpersystem bloß dann Gebrauch machen, wenn es sich um große Quanten handelt, die zu verdampfen sind.

In Abb. 35 ist eine Dreikörperverdampfanlage für Unterlauge, die natürlich ebensogut auch für Glyzerinwasser zu verwenden geht, von Peter Dinckels & Sohn, Mainz, wiedergegeben.

### c) Kohlenverbrauch und Glyzerinverlust bei der Unterlaugen-Aufarbeitung.

Die für die Unterlaugenaufarbeitung verbrauchte Kohlenmenge ist von der aus der Unterlauge zu verdampfenden Wassermenge abhängig oder, auf fertiges Rohglyzerin bezogen, vom Glyzeringehalte der Lauge. Man rechnet bei einer 6- bis 8proz. Lauge für Reinigung und Verdampfung 200 bis 250 kg Kohle mit fünffacher Verdampfung auf 100 kg daraus hergestellten 80proz. Rohglyzerins.

Was die Ausbeute an Reinglyzerin aus Unterlaugen betrifft, so ist diese größeren Schwankungen unterworfen. Im allgemeinen steigt die technische Ausbeute von 100 gefundenen analytischen Glyzerin mit steigendem Werte. Eine Unterlauge mit 3% oxymetrischem Glyzerin wird von 100 solchem Analysenwerte geringere technische Ausbeute Reinglyzerin ergeben als 100 Analysenwert einer 10proz. Lauge. Davon haben wir eingangs der Unterlaugenbeschreibung Erwähnung getan.

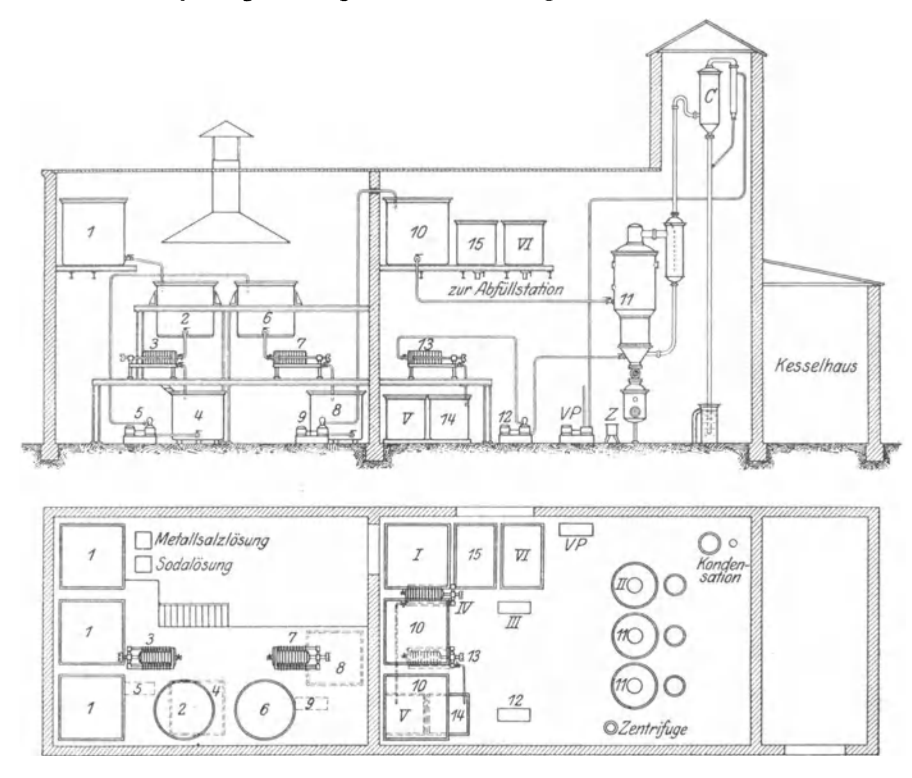



Abb. 36. Unterlaugenaufarbeitung und Glyzerinwasser-Verdampfungsanlage. Nach Angaben der Verfasser entworfen von der Maschinenfabrik C. E. Rost & Co., Dresden.

Abb. 36 stellt eine Anlage für Unterlaugenaufarbeitung bis zum 80prozentigen Rohglyzerin vor, die nebenbei auch gestattet, Spaltungs-Glyzerinwasser auf Rohglyzerin einzudampfen.

1 = Vorratsbehälter für die Unterlauge.
2 = Behälter zum Abstumpfen der Alkalität der Unterlauge mit Mineralsäuren und Fällung der in der Unterlauge gelösten Seifen mit Metallsalzen.
3 = Filterpresse. 4 = Behälter für Filtrat I. 5 = Druckpumpe.
6 = Behälter für die Fällung der überschüssigen Metallsalze im Filtrate I mit Alkalien. 7 = Filterpresse.
8 = Behälter für Filtrat II.
Hier kann auch die Neutralisation der überschüssig zugesetzten Alkalien mit Mineralsäure vorgenommen werden.
9 = Druckpumpe. 10 = Vorratsbehälter für gereinigte Unterlauge.
11 = Vakuumverdampfapparate.
12 = Druckpumpe für die Filtration von 80proz. Unterlaugen-Rohglyzerin.
13 = Filterpresse. 14 = Behälter für gefiltertes fertiges Laugen-Rohglyzerin.
15 = Abfüllstation.

I = Vorratsbehälter für gereinigtes Spaltungs-Glyzerinwasser.
II = Vakuum-Verdampfapparat.
III = Druckpumpe für die Filtration von Saponifikat-Rohglyzerin.
IV = Filterpresse. V = Behälter für fertiges, gefiltertes Rohglyzerin.
VI = Abfüllstation. VP = Vakuumpumpe. C = Kondensation.

Verbeek[1]) schätzt den Glyzerinverlust bei Verarbeitung der Unterlaugen, d. h. von der ersten Reinigung an bis inklusive Destillation auf 10 %. Bei der so außerordentlich verschiedenen Beschaffenheit der Unterlaugen ist es natürlich, daß die Verluste außerordentlich verschieden ausfallen und daß 10 % höchstens annähernd als Durchschnittsverlust angegeben werden. Indem der genannte Chemiker von einer Unterlauge mit 6 % Glyzeringehalt ausgeht, macht er folgende Aufstellung:

| Nr. | Produkt | Gewicht | | Glyzeringehalt in % | Glyzerin | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | in kg | in % der Unterlauge ca. | | in kg | auf 100 kg Anfangsglyzerin | |
| 1 | Unterlauge . . . | 100 000 | 100 | 6,0 | 6000 | 100,0 | *) Einschließlich |
| 2 | Filterschlamm . | 12 000 | 12 | 1,5 | 180 | 3,0 | Chemikalienwasser, |
| 3 | Gereinigt. Lauge*) | 115 800 | 116 | 5,0 | 5790 | 96,5 | Auslaugewasser der |
| 4 | Gewerbesalz . . | 18 000 | 18 | 0,5 | 90 | 1,5 | Filterpresse, Deck- |
| 5 | Rohglyzerin . . | 7050 | 7 | 80,0 | 5640 | 94,0 | wasser der Zentrifu- |
| 6 | Blasenpech . . . | 1080 | 1,1 | 15,0 | 162 | 2,7 | gen u. (ev.) Süßwas- |
| 7 | Dynamitglyzerin | 5482 | 5,5 | 98,5 | 5400 | 90,0 | ser der Destillation. |

| | | in kg | auf 100 kg Anfangsglyzerin | Reihenfolge der Verlustmengen: |
|---|---|---|---|---|
| | Verloren: | | | |
| a) | im Filterschlamm . . . . . . . . . . . | 180 | 3,0 | 1 |
| b) | unbekannte Verluste bei der Reinigung | 30 | 0,5 | 6 |
| c) | im Gewerbesalz . . . . . . . . . . . | 90 | 1,5 | 3 |
| d) | unbekannte Verluste bei d. Konzentration | 60 | 1,0 | 5 |
| e) | im Blasenpech . . . . . . . . . . . | 162 | 2,7 | 2 |
| f) | unbekannte Verluste bei der Destillation | 78 | 1,3 | 4 |
| i) | bekannte Verluste insgesamt . . . . . | 432 | 7,2 | 72 % } des Gesamt- |
| k) | unbekannte Verluste insgesamt . . . . | 168 | 2,8 | 28 % } verlustes |
| l) | überhaupt . . . . . . . . . . . . . | 600 | **10,0** | |
| | Vorhanden: | | | |
| m) | im Ausgangsprodukt (Unterlauge) . . . | 6000 | 100,0 | |
| | in der gereinigten Lauge . . . . . . . | 5790 | 96,5 | |
| n) | im Rohglyzerin . . . . . . . . . . . | 5640 | 94,0 | |
| o) | im Dynamitglyzerin . . . . . . . . . | 5400 | 90,0 | |

Wie aus der Aufstellung ersichtlich, unterscheidet Verbeek die Glyzerinverluste, die sich bei Verarbeitung der Unterlauge in den verschiedenen Stadien ergeben, als „bekannte“ und als „unbekannte“. Mit letztern bezeichnet er die Verluste, die durch zu hohe Temperaturen, durch Einwirkung starker Chemikalien auf das Glyzerin, durch Undichtigkeiten in der Apparatur, Nachlässigkeiten der Arbeiter usw. entstehen.

Die größte Verlustquelle bildet der Filterschlamm, welcher Glyzerin zurückhält. Dieser Verlust kann sehr bedeutend werden,

[1]) Seifensieder-Ztg. 1919, S. 731.

wenn der Schlamm nicht sorgfältig ausgewaschen wird. Meist erfolgt dieses Auswaschen in den Filterpressen selbst, wobei das zum Aussüßen dienende Wasser durch den Längeneintrittskanal der Presse zugeführt wird. Dabei kann es sehr leicht vorkommen, daß sich im Preßkuchen Kanäle bilden, die das Wasser dann durchfließt, während es einen großen Teil der Masse fast unberührt läßt. Man hat deshalb Filterpressen mit sogenannter „absoluter Auslaugung“ konstruiert, bei denen der gesamte Presseinhalt unter Wasser gesetzt wird; doch sollen auch hierbei Kanalbildungen vorkommen, wenn auch in geringerem Maße als bei den gewöhnlichen Pressen. Wenn schleimiger, schwer durchlässiger Schlamm vorliegt, so kann es sich leicht ereignen, daß ihn das Wasser nicht durchdringt.

Am sichersten geht man nach Verbeek, wenn man das Auswaschen nicht in den Filterpressen selbst, sondern in einem besonderen Gefäß vornimmt, indem man den Schlamm gut mit heißem Wasser verrührt und den auf diese Weise erhaltenen Brei nochmals durch Filterpressen schickt. Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders, wenn es sich um schleimigen und infolgedessen schwer durchlässigen Schlamm handelt. Durch wiederholtes Auswaschen kann man den Schlamm vollständig entsüßen; aber so weit treibt man es nicht, da die erhaltenen Waschwässer schließlich so arm an Glyzerin werden, daß sich ihre Eindampfung nicht mehr lohnt. Im allgemeinen wird es sich nicht empfehlen, den Schlamm weiter als bis etwa 1 % Glyzeringehalt auszulaugen; doch hängt es von den Verhältnissen, namentlich von den Glyzerinpreisen und den Kohlenpreisen ab, wie weit man zweckmäßig geht. —

Nennenswerte Verluste entstehen auch oft beim Eindampfen der Unterlaugen. Etwas Glyzerin entweicht ohne Zweifel mit den abziehenden Wasserdämpfen, wenn auch dieser Verlust in guten Vakuumverdampfstationen nicht sehr bedeutend ist. Wir bemerken dazu, daß in gut geleiteten modernen Vakuumverdampfstationen die wirklichen Glyzerinverluste beim Eindampfen kaum $^1/_2$ % von 100 kg Reinglyzerin ausmachen. Wenn in der Literatur auf größere Glyzerinverluste bei der Vakuumverdampfung der Glyzerinwässer auf Rohglyzerin hingewiesen wird, so hat das unseres Erachtens wohl darin seine Ursache, daß der Verlust an Oxydationswert bei der Verdampfung als Glyzerin gerechnet wurde, was entschieden unrichtig ist und seine Erklärung darin findet, daß beim Verdampfen einer Lösung, bereitet aus Saponifatrohglyzerin und Wasser (1:10), die Oxydationsverluste kaum $^1/_2$ % vom vorhandenen Reinglyzerin betragen. Beim Verdampfen der gereinigten anfallenden Glyzerinwässer gehen ohne Zweifel oxydable organische Verbindungen (Nichtglyzerine) mit den Brüden zur Kondensation, die bei der analytischen Überprüfung trotz guter Vorreinigung einen höheren Glyzeringehalt (Oxydationswert) vortäuschen. Sehr empfindliche Verluste kann das „Überschäumen“ zur Folge haben. Als Vorbeugungsmittel sind zu empfehlen: möglichst sorgfältige Reinigung der Unterlaugen,

möglichst neutrale oder höchstens ganz schwach alkalische Reaktion der einzudampfenden Lauge, möglichst hohes Vakuum während des Verdampfens, vorsichtige, allmähliche Steigerung der Temperatur in dem Verdampfer, die erst gegen Ende der Operation einen Druck von 2 Atm. erreichen soll, möglichst niedriger „Saftstand“ im Apparat, ohne daß dabei Teile der Heizfläche bloß zu liegen kommen, hoher Steigeraum im Verdampfer unter Anbringung von „Prellblechen“ in seinem Innern und die Verwendung eines guten Schaumfängers.

## B. Glyzeringewinnung durch Gärung.

**Glyzerin bei der alkoholischen Gärung.** Daß bei der alkoholischen Gärung Glyzerin als Nebenprodukt auftritt, ist seit langem bekannt, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, dieses Glyzerin zu gewinnen. Sie sind gescheitert an der geringen Ausbeute, da bei der normalen alkoholischen Gärung höchstens 3 % des vergorenen Zuckers an Glyzerin entstehen. Noch in neuester Zeit wurden einige darauf abzielende Patente in Deutschland erworben. Davon wollen zwei die Fabrikation dadurch rentabler gestalten, daß sie außer Glyzerin aus der Schlempe noch andere wertvolle Stoffe gewinnen. So wollen „Gaston Philippe Guignard“ und „Henri Louis Adolphe Marie Watrigant[1])“ aus Kornschlempe und Rübenmelasse, je nach ihrer Herkunft, Glyzerin und Fettstoffe oder Glyzerin und Betain abscheiden. Zu diesem Zweck soll die Schlempe zunächst eingedampft und danach mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Azeton oder Kohlenstofftetrachlorid oder einem andern Fettlösungsmittel behandelt werden. Zur Gewinnung und Isolierung der in der Schlempe enthaltenen Bernsteinsäure soll sie dann noch in Gegenwart einer Erdalkalibase mit Ferrihydrat oder Ferrisalz gefällt werden.

Äußerst interessant ist das Verfahren von „Watrigant Frères[2])“ & Co. in Lille, weil es geradezu eine analytische Methode bildet; es bezweckt die Gewinnung von Glyzerin aus Kornschlempe und Melasseschlempe. Die Schlempe wird zunächst einer möglichst weitgehenden Trocknung unterworfen, ohne daß diese Trocknung eine vollständige sein muß. Der verbleibende Rückstand wird mit verschiedenen Flüssigkeiten gewaschen, in denen Glyzerin unter den Arbeitsbedingungen unlöslich ist, um die Stoffe abzuscheiden, die sich in Alkohol neben Glyzerin lösen. Der Rückstand von den vorherigen Waschungen wird mit heißem Amylalkohol gewaschen, um das Glyzerin zu lösen. — Das Glyzerin ist leicht löslich in heißem Amylalkohol, aber fast unlöslich in kaltem. Man braucht

[1]) D. R. P. Nr. 253 573. [2]) D. R. P. Nr. 263 354.

also die amylalkoholische Lösung nur abkühlen zu lassen, wodurch sich die beiden Flüssigkeiten trennen, um einerseits Glyzerin, andererseits Amylalkohol zu erhalten, der in den Prozeß zurückgeht.

Die Melasseschlempe wird zunächst mit einer kleinen Menge Gerbsäure oder einer Lösung von Gerbextrakt behandelt, wodurch stickstoffhaltige Substanzen eiweiß- oder peptonartiger Natur niedergeschlagen werden. Der Niederschlag wird gesammelt und getrocknet. Diese Scheidung erleichtert die weitere Trocknung. Die aus dieser Scheidung hervorgehende Flüssigkeit wird mit Ferrihydrat oder Ferrichlorid versetzt und dann mittels Kalk alkalisch gemacht. Der Überschuß an Kalk wird neutralisiert, sei es mit Kohlensäuregas, das aus den Gärbottichen kommt oder sei es mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons. Man erhält einen Niederschlag, der gewisse organische Säuren, besonders Bernsteinsäure enthält. Die von dem zweiten Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand, der den Rest, der die Schlempe bildenden festen Stoffe enthält, wird folgender Behandlung unterworfen: Er wird zunächst kalt mit Azeton gewaschen, welches Kaliummalat auflöst. Das Azeton wird von dem apfelsauren Kali abdestilliert und kehrt in den Prozeß zurück. Aus dem Kaliummalat werden Apfelsäure und Kalisalze gewonnen, oder man verascht das Salz und erhält Kaliumkarbonat.

Das Waschen mit Azeton hinterläßt einen Rückstand, der einem methodischen Waschen mit Äthylazetat unterworfen wird. Dieses Lösungsmittel nimmt gewisse unvergorene Glukosen, wie Raffinose, und zugleich das Betain fort. Die Destillation liefert das Lösungsmittel und ein Gemisch von festen Stoffen, die durch Kristallisation getrennt werden.

Um nun das Glyzerin, aus dem festen Rückstande von der Wäsche mit Äthylazetat herstammend, gewinnen zu können, wird heiß mit heißem Amylalkohol gewaschen, der nur das Glyzerin auflöst. Die amylalkoholische Lösung scheidet sich beim Abkühlen in Glyzerin und Amylalkohol. Letzterer geht in den Prozeß zurück. Das Waschen mit Amylalkohol konnte in der Hitze mit der nicht vorbehandelten Schlempe nicht vorgenommen werden, weil es das Kaliummalat und das Betaïn mit dem Glyzerin auflösen würde. Dagegen besteht eine erste Ausführung des Verfahrens darin, daß man die ganze Schlempe in der Kälte mit Amylalkohol wäscht, der mit Glyzerin gesättigt ist. Dieses Waschen entfernt Kaliummalat und Betaïn, ohne Glyzerin aufzulösen, und ersetzt die zuvor beschriebenen Vorgänge. Indem man auf diese kalte Waschung eine heiße mit heißem Amylalkohol folgen läßt, nimmt man nur das Glyzerin fort, das dann durch Abkühlen vom Amylalkohol getrennt wird.

Bei der Kornschlempe behandelt man entweder die ganze Schlempe, oder scheidet sie durch Dekantieren in einen festen und einen flüssigen Teil. Im ersten Falle wird die Schlempe durch kohlensauren Kalk neutralisiert und in die Verdampfer gebracht. Der trockene Rückstand wird nacheinander behandelt: zuerst mit

Azeton, welches die Farbstoffe fortnimmt. Statt Azeton kann man auch Tetrachlorkohlenstoff oder Benzin anwenden. Es ist durchaus erforderlich, daß das Fett entfernt wird, da es ebenfalls in Amylalkohol löslich ist und die absolute Löslichkeit des Fettes und des Glyzerins abnimmt, wenn Fette und Glyzerin zugegen sind. Es folgt dann eine heiße Waschung mit heißem Amylalkohol, der das Glyzerin auflöst, welches durch Abkühlen abgeschieden wird.

Im zweiten Falle wird der gelöste Teil der Schlempe mit Ferrihydrat und kohlensaurem Kalk neutralisiert. Man erhält einen Niederschlag von Eisensuccinat, aus dem man die Bernsteinsäure gewinnen kann. Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlag getrennt zur Trockene verdampft und einer heißen Waschung mit heißem Amylalkohol unterworfen, um das Glyzerin zu gewinnen. Hier ist zu bemerken, daß die Fette im festen Teil geblieben sind, so daß ein vorheriges Waschen mit einem Fettlösungsmittel nicht erforderlich ist. Das Glyzerin wird vom Amylalkohol durch Abkühlen getrennt. Der feste Rückstand vom Waschen mit Amylalkohol besteht aus Kaliumlaktat, Stickstoffverbindungen, Phosphaten und Kaliumsalzen und bildet ein vorzügliches Düngemittel.

Auf wesentlich anderem Wege will Dr. Alfred Koch[1]) in Göttingen sein Ziel erreichen: er will bewirken, daß eine größere Glyzerinmenge sich bei der Gärung bildet. Laborde[2]) hatte behauptet, daß mit der Konzentration der Zuckerlösung die Glyzerinausbeute steigt. Aber die Glyzerinmenge, die er bei der Vergärung von Traubenmost erhielt, war immer noch so gering, daß technisch diese Beobachtung nicht zu verwerten war. Laborde glaubte, daß eine Hemmung der Lebenstätigkeit der Hefe durch die höhere Zuckerkonzentration die Ursache höherer Glyzerinbildung sei, dagegen wurde von Koch gefunden, daß bei Zusatz von reichlicher Menge kräftiger Hefe, wo die Gärung lebhaft verläuft und von einer Hemmung der Lebenstätigkeit der Hefe keine Rede sein kann, weit höhere Glyzerinmengen, als sie Laborde erhielt, in konzentrierten Zuckerlösungen erzielt werden können. So wurden aus je 30 g Zucker einerseits eine 10proz. und außerdem eine 30proz. wässerige Lösung hergestellt und jedem Versuch 20 ccm Hefenbodensatz aus einer frischen Weinhefereinkultur und 0,75 g Ammonphosphat als Hefenahrung zugesetzt. Aus 100 g vergorenem Zucker wurden erzielt in der 10proz. Lösung 7,2 g Glyzerin, in der 30proz. Lösung 12,71 g Glyzerin, während Laborde bei seinem Verfahren aus 30proz. Most nur 4,95 g Glyzerin aus 100 g vergorenem Zucker erhielt. Da aber die Durchgärung konzentrierter Zuckerlösungen durch den sich anhäufenden Alkohol erschwert wird, ist es ratsam, während der Gärung den entstehenden Alkohol kontinuierlich durch Vakuum oder periodisch durch Destillation zu entfernen. So kann man erheblich höhere Glyzerinausbeuten durch Gärung erzielen, als es früher möglich war.

---

[1]) D. R. P. Nr. 331 694. [2]) Compt. rend. **129**, S. 344.

Konzentrierte, etwa 40 proz. Zuckerlösung wird unter Zusatz reichlicher Mengen Hefe, z. B. 3 kg Hefe auf 100 l Maische, in gewohnter Weise in einen geschlossenen Bottich gebracht, der mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Sobald der Bottich fertiggemaischt ist, wird die Vakuumpumpe in Betrieb gesetzt. Sie saugt den bei der Gärung, die der besseren Spiritusverdampfung wegen zweckmäßig bei einer Temperatur von 35 bis 40° vorgenommen wird, sich bildenden Alkohol ab, ohne daß die Hefe geschädigt wird. Die abgesaugten Alkoholwasserdämpfe werden einem Oberflächenkondensator zugeführt, niedergeschlagen und nach einem gewöhnlichen Maischdestillierapparat befördert.

Die von der Vakuumpumpe mit abgesaugten Wassermengen werden durch zeitweiligen Zusatz von Wasser zu der Maische ersetzt. Man erreicht auf diese Weise eine Maische, aus der der sich bildende Alkohol ständig entfernt wird, womit die hemmende Wirkung desselben auf die Gärung ausgeschaltet ist. Die Gärung ist in acht Stunden beendet. An Glyzerin sind mindestens 15 % vom vergorenen Zucker gebildet.

Man kann gemäß der Erfindung auch in der Weise verfahren, daß man den Alkoholgehalt der Maische nur bis zu 2 g für je 100 ccm Maische steigen läßt, die Maische abpumpt und einem Destillierapparat gewöhnlicher Konstruktion zur Entgeistung zuführt und darauf die zuckerhaltige Maische von neuem gären läßt. Dieser Vorgang der Destillation kann mehrere Male, evtl. unter Zusatz neuer Hefe wiederholt werden.

Das Glyzerin wird nach der Gärung in üblicher Weise aus der entgeisteten Schlempe abgeschieden.

Uns will scheinen, daß bei dem Verfahren von Koch die Hefe nicht infolge besonders kräftiger Ernährung, sondern infolge von Überfütterung stärkere Glyzerinbildung hervorruft, sie also eine pathologische Erscheinung ist, wie dies ja auch ohne Zweifel bei den Verfahren von Connstein und Lüdecke[1]) der Fall ist.

## Das Protolverfahren.

Einer Abhandlung von W. Connstein und R. Lüdecke[2]) „Über Glyzeringewinnung durch Gärung" entnehmen wir über ihr Verfahren der Glyzeringewinnung das folgende:

„Das Verfahren ist ein Kriegskind, aus der Not der Zeit geboren. Es war für den Einsichtigen ohne weiteres klar, daß die ungeheure Verminderung der deutschen Versorgung mit technischen Fetten während der Blockade sehr schnell zu einer Glyzerinnot führen würde und daß die kleinen Maßnahmen der Regierung (Beschlagnahme usw.) nicht geeignet waren, der Heeresverwaltung die-

[1]) D. R. P. 298 593 v. 13. 4. 1915. Vereinigte Chem. Werke, A.-G., Charlottenburg. [2]) Seifenfabrikant 1919, S. 310.

jenigen Mengen von Glyzerin zu schaffen, die diese zur Herstellung von Pulver und Sprengmitteln unter allen Umständen brauchte. Hier konnte nur das Auffinden einer neuen Glyzerinquelle Abhilfe schaffen, und diese wurde gefunden gerade in dem Augenblick, als die Not dringend zu werden begann. Es dürfte ziemlich allgemein bekannt sein, daß dieses Verfahren auf der Beobachtung beruht, daß die gewöhnliche alkoholische Gärung von Zucker durch Zusatz bestimmter Salze in anderer Weise geleitet werden kann als normal. Eine gewöhnliche Hefevergärung des Zuckers führt zur Bildung etwa gleicher Teile Alkohol und Kohlensäure. Als Nebenprodukte treten konstant geringe Mengen Bernsteinsäure und Glyzerin auf. Die Hefe selbst vermehrt sich während des Gärungsvorgangs ziemlich reichlich. Während nun die gewöhnliche Gärung bei neutraler oder schwach saurer Reaktion geleitet wird, haben Connstein und Lüdecke, von theoretischen Beweggründen ausgehend, versucht, die Gärung in einem alkalischen Medium verlaufen zu lassen. Dabei haben sie folgende Abweichungen von dem normalen Gärungsgang beobachtet.

1. Die Hefe vermehrt sich nicht oder nur unbedeutend;
2. es entstehen nicht mehr, wie bisher, 50 % gasförmige und 50 % flüssige und feste Gärungsprodukte, sondern es gelingt, die Kohlensäureproduktion auf 40 % und darunter zu drücken, während die flüssigen bzw. festen Gärungsprodukte sich entsprechend vermehren.
3. Die Alkoholmenge nimmt ab, und statt des Alkohols entsteht einerseits Azetaldehyd, andererseits Glyzerin.

Unter den in Betracht kommenden Zusatzmitteln, die den Gärungsprozeß in der angedeuteten Richtung modifizieren, ist das weitaus wichtigste das Natriumsulfit. Von diesem stark alkalisch reagierenden Salz verträgt die Hefe unerwarteterweise sehr große Quantitäten, ohne dauernd geschädigt zu werden. Allerdings leidet ihre Sproßfähigkeit, und es findet daher, wie oben ausgeführt, während des Gärungsvorgangs keine oder nur eine unbedeutende Vermehrung der Hefe statt. Aber die Hefe kann trotzdem, evtl. nach einer geeigneten Zwischengärung, viele Male hintereinander wieder benutzt werden. Je größer die Sulfitmenge ist, die man dem Gärungsansatz beifügt, um so deutlicher treten die oben geschilderten Änderungen des Gärungsverlaufs in Erscheinung, d. h. Aldehyd- und Glyzerinbildung steigen ungefähr proportional dem Sulfitzusatz, während sich Kohlensäure- und Alkoholbildung umgekehrt proportional verhalten.

In der Praxis sind der Verwendung des Sulfits gewisse Schranken gesetzt; denn wenn man über ein gewisses Maß hinausgeht, verzögert sich der Gärungsvorgang allzu lange. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, nur so viel Sulfit zu verwenden, daß etwa 40 % des zur Vergärung kommenden Zuckers dem Ansatz beigefügt

werden. Praktisch gestaltet sich nun ein derartiger Gärversuch etwa wie folgt:

In einem 12-Liter-Kolben werden 10 l Wasser, 1 kg Zucker, 100 g Hefe, 400 g Natriumsulfit und einige für die Hefe erforderliche Nährsalze gegeben. Das ganze wird gut umgeschüttelt und dann bei einer Temperatur von etwa 30° C sich selbst überlassen. Nach ganz kurzer Zeit zeigt das Auftreten der ersten Kohlensäureblasen, daß die Gärung in Gang kommt. Nach etwa 36 Stunden ist der Zucker verschwunden, was man durch das Ausbleiben der Fehlingschen Reduktionsprobe feststellt. Jetzt wird die Flüssigkeit von der Hefe durch Filtration oder Absetzenlassen getrennt und das Filtrat der Destillation unterworfen. Hierbei geht Alkohol und Azetaldehyd über. Der flüssige Rückstand wird durch Behandeln mit Chlorkalium und Kalk vom Sulfit befreit und filtriert. Das Filtrat wird mit Soda vom Kalküberschuß befreit, abermals filtriert, angesäuert und eingedampft. Man erhält ein stark salzhaltiges Rohglyzerin, das nach dem Abnutschen des Salzes der Destillation unterworfen wird. Das destillierte Glyzerin ist für alle in Betracht kommende Zwecke, insbesondere auch für Dynamitzwecke, einwandfrei brauchbar. Die Trennung des Alkohols vom Azetaldehyd geschieht in geeigneten Kolonnen-Apparaten, ohne jede Schwierigkeit.

Was die quantitativen Verhältnisse anlangt, so erzielt man bei der oben geschilderten Versuchsanordnung etwa folgende Ausbeuten:

aus 1 kg Zucker ca. 300 g Alkohol,
„ 50 „ Azetaldehyd,
„ 230 „ Glyzerin,
„ 420 „ Kohlensäure.

Sobald die Laboratoriumsversuche einigermaßen zum Abschluß gekommen und die darauf nachgesuchten deutschen Patente erteilt waren, setzten sich die beiden Erfinder mit der deutschen Heeresverwaltung in Verbindung, um das Verfahren in großem Maßstabe ausprobieren zu können. Sie fanden dort das größte Verständnis für die Wichtigkeit der Sache. Es wurden sofort Versuche in halbgroßem Maßstabe angeordnet und nach deren befriedigender Durchführung eine eigene Gesellschaft, die „Protol G. m. H.“, ins Leben gerufen, die sich mit der Durchführung des Verfahrens für den Großbetrieb zu beschäftigen hatte. Da die Zeit drängte, wurde zuerst von der Errichtung eigener Protolfabriken Abstand genommen und der Betrieb vielmehr in vorhandenen und ohne Schwierigkeit umzustellenden Brennereien, teils in bestehenden Glyzerinfabriken eingeführt. Erst allmählich ging man dazu über, besondere, natürlich wesentlich rationeller arbeitende Fabriken zu errichten oder umzubauen, die nun in der Lage waren, das ganze Verfahren von der Gärung bis zur Herstellung des fertigen Dynamitglyzerins in einer Betriebsstätte durchzuführen. Es wurden Anlagen geschaffen, die bis 400 000 kg Glyzerin per Monat von einer einzigen Betriebstätte liefern konnten. Die Gesamtmenge des nach dem Protolverfahren hergestellten Gly-

zerins betrug monatlich bis 1100 t. Es wurden dabei Gärbottiche von 600 cbm Inhalt verwendet, das ist eine Größe, wie sie, wenigstens in Deutschland, noch niemals früher in Gäranlagen benützt wurde. Die von den beiden Chemikern ausgearbeiteten Rezepte blieben, trotz mannigfachster Verbesserungsvorschläge, unverändert bestehen, und der oben ausgeführte typische Laboratoriumsversuch kann auch heute noch als das beste Rezept gelten."

Der Patentanspruch lautet: 1. Verfahren zur Herstellung von Propantriol aus Zucker durch Gärung unter Benutzung von Propantriol erzeugenden Fermenten, dadurch gekennzeichnet, daß die Gärung in alkalischer Reaktion stattfindet und über die Bildung von 3 % Propantriol, berechnet auf Zucker, hinausgeführt wird. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gärung in Gegenwart von Katalysatoren stattfindet.

Ein späteres Zusatzpatent[1]) zu obigem Hauptpatente schützt dieser Firma die Verwendung von Sulfiten bei obigem Patentanspruch. Ein weiteres Patent[2]) betrifft die Reinigung der Hefe, um sie wieder vorteilhaft für diese Art Gärung in Verwendung nehmen zu können. Der Zusatz von Magnesia ist ebenfalls geschützt in einem Zusatzpatente[3]).

## 1. Die chemischen Vorgänge bei der Bildung von Gärungsglyzerin[4]).

Es war ein seltenes Zusammentreffen, daß das Problem der Gewinnung von Glyzerin durch Gärung fast gleichzeitig von der Technik und unabhängig davon auch von der Wissenschaft bearbeitet und somit einer weitgehenden Lösung entgegengeführt wurde. Dies ist um so bemerkenswerter, als weder für die technische noch für die wissenschaftliche Seite der Frage in den bisher vorliegenden Tatsachen ein Anhaltspunkt für die Inangriffnahme des Problems vorhanden war. Allerdings war es bekannt, daß bei jeder alkoholischen Gärung Glyzerin entsteht und daß in der vergorenen Zuckerlösung sich vorfindende Mengen bis zu 3 % vom Gewicht des angewandten Zuckers ausmachen können, aber dieses Glyzerin war keinesfalls aufgeklärt. Selbst namhafte Forscher[5]) verhielten sich nicht ablehnend gegen die Annahme, daß das bei Gärungsprozessen entstehende Glyzerin aus den Fetten oder Eiweißkörpern der Hefe in einem neben der Gärung herlaufenden Prozeß gebildet werde.

---

[1]) D. R. P. 298 594 v. 23. IV. 1916.
[2]) D. R. P. 298 595. [3]) D. R. P. 298 596.
[4]) Vgl. Erwin Schwenk, Die Gewinnung des Glyzerins durch Gärung und ihre theoretischen Grundlagen, Seifenfabrikant 1920, S. 49 und M. Ehrlich, Die chemischen Vorgänge bei Gewinnung von Gärungsglyzerin, ebenda S. 161.
[5]) Vgl. Literaturangaben, Neuberg und Reinfurth, Biochem. Z. 1919, S. 240.

Die theoretische Grundlage für diesen in der Kriegszeit so wichtig gewordenen Prozeß aufgefunden zu haben, ist das Verdienst des Abteilungsvorstehers am Kaiser-Wilhelms-Institut für experimentelle Therapie in Dahlem, des Professors C. Neuberg. Schon seit Jahren ist dieser Forscher damit beschäftigt, die Vorgänge, die sich bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Hefe abspielen, zu untersuchen und aufzuklären. Neubergs Versuche wurden in der Absicht unternommen, den Beweis dafür zu führen, daß als wesentliche Zwischenstufe der alkoholischen Gärung Azetaldehyd auftritt. Zur Führung dieses Beweises bedurfte es langer Vorarbeiten; denn erst nach der Entdeckung, daß eine alkoholische Gärung bei alkalischer Reaktion möglich ist, konnte die Aldehydstufe bei der geistigen Gärung festgelegt und daran anschließend Glyzerin aus Zucker bei der alkoholischen Gärung in erheblicher Menge gewonnen werden. In drei ausführlichen Arbeiten: „Über den Verlauf der alkoholischen Gärung bei alkalischer Reaktion“[1], „Die Festlegung der Aldehydstufe bei der alkoholischen Gärung“[2], „Natürliche und erzwungene Glyzerinbildung bei der alkoholischen Gärung“[3] sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen niedergelegt.

Im Jahre 1810 hatte Lavoisier festgestellt, daß sich die alkoholische Gärung in ihren Endprodukten durch die Gleichung:

$$\text{(I)} \qquad \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} + \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_5OH}$$

darstellen läßt.

Diese Gleichung führt von dem verhältnismäßig komplizierten Zuckermolekül:

$$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO = C_6H_{12}O_6$$

zu den einfachen Molekülen des Alkohols und der Kohlensäure. Es ist also ein förmlicher Einsturz der Zuckermoleküle, der hier eintritt, und die Annahme mußte sich aufdrängen, daß der Abbau des Zuckers sich über Zwischenstufen vollzieht, die nur bisher den Forschern entgangen waren. Chemische Gründe legten es nahe, diese Zwischenstufen beim Abbau des aus einer Kette von 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Zuckers in der Reihe der drei Kohlenstoffatome enthaltenden Stoffe zu streichen. Man dachte dabei hauptsächlich an:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{\begin{array}{c}CH_3\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{array}} \qquad \underset{\text{Dioxyazeton}}{\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CO\\|\\CH_2OH\end{array}} \qquad \text{und} \qquad \underset{\text{Glyzerinaldehyd.}}{\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CHO\end{array}}$$

Lange Zeit aber blieben alle Versuche vergeblich, diese Vermutung zu bestätigen. Erst im Jahre 1911 wurde dies anders, als

[1] C. Neuberg und Ed. Faerber, Biochem. Zeitschr. **78**, S. 238.
[2] C. Neuberg und E. Reinfurth, ibid. **89**, S. 365.
[3] C. Neuberg und E. Reinfurth, ibid. **92**, S. 234.

es Neuberg gelang, in der Brenztraubensäure, $CH_3.CO.COOH$, einen Körper aufzufinden, der ganz ebenso wie die Zuckerarten von Hefe unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure abgebaut wird.

Die Hefe zerlegt bei der Gärung den Zucker durch ein von ihr erzeugtes Ferment, die Zymase. Auch die zuckerfreie Gärung der Brenztraubensäure wird durch ein Ferment, die Carboxylase, hervorgerufen und ihrer Wirkung sind außer der Brenztraubensäure alle ähnlich zusammengesetzten Säuren unterworfen. Die Carboxylase bewirkt bei all diesen Stoffen den Zerfall in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde, während dieses eine Kohlenstoffatom in Form von Kohlensäure zur Abscheidung gelangt. Wie Neuberg weiter zeigen konnte, vermag die Hefe die entstehenden Aldehyde in Alkohol überzuführen, so z. B. den aus der Brenztraubensäure nach der Gleichung:

$$\text{(II)} \qquad \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3.CO.COOH} \rightarrow \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3COH} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

entstehenden Azetaldehyd in den gewöhnlichen Äthylalkohol. Es geschieht durch Zufuhr von Wasserstoff nach der Gleichung:

$$\text{(III)} \qquad \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3COH} + H_2 = \underset{\text{Alkohol.}}{CH_3CH_2OH}$$

Die merkwürdige Einwirkung der Hefen-Fermente auf Brenztraubensäure und Azetaldehyd drängt zur Annahme, daß diese beiden Körper Zwischenstufen des Zuckerabbaus zum Weingeist sind, aber der Beweis steht noch aus. Anders steht es mit dem Zerfallprodukt der Brenztraubensäure, dem Azetaldehyd. Bei Versuchen, die Neuberg mit Reinfurth und anderen unternahm, um den Verlauf der Gärung des Zuckers durch Zusatz von schwach laugenhaften Salzen aus seiner gewöhnlichen Bahn abzulenken, fand er, daß bei Gegenwart von Dinatriumsulfit größere Mengen von Azetaldehyd in Form seiner Verbindungen mit Bisulfit entstehen. Dieser Stoff wird sonst bei der Gärung nur in Spuren gebildet.

Damit war der Nachweis geführt, daß der Zerfall des Zuckers bei der Hefegärung über den Azetaldehyd führt, der unter normalen Verhältnissen aber gleich durch Zufuhr von Wasserstoff weiter zu Äthylalkohol reduziert wird.

Die Frage, was mit diesem Wasserstoff bei der Sulfitgärung geschieht, war nicht ohne weiteres zu beantworten. Unter den gasförmigen Endprodukten bei dieser Gärungsform war Wasserstoff nicht aufzufinden. Er mußte also schon während des Gärungsprozesses gleich weiter verwendet sein, und es lag nahe anzunehmen, daß, während ein Teil des Zuckermoleküls über Brenztraubensäure in Azetaldehyd übergeht, der andere der Einwirkung des Wasserstoffs unterliegt. Da für die Bildung der Brenztraubensäure mit ihren drei Kohlenstoffatomen nur die eine Hälfte des Zuckermoleküls nötig ist, durfte man annehmen, daß der durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs entstehende Körper ebenfalls Kohlenstoffatome enthalten werde. Diese Überlegung wurde durch eine eingehende Unter-

suchung der Maische bei der Sulfitgärung glänzend bestätigt. Neuberg und Reinfurth fanden große Mengen Glyzerin, die bei günstigen Bedingungen bis zu 36,9 % des angewendeten Zuckergewichts anstiegen, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Connstein und Lüdecke. Der Zerfall des Zuckers konnte also für den Fall der Glyzerinbildung bei der Sulfitgärung in folgender Weise dargestellt werden:

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{unbekanntes Zwischenprodukt}}{2\,C_3H_6O_3}$$

$$C_3H_6O_3 \rightarrow \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3.CO.COOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

$$CH_3CO.COOH = \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3.CHO} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

$$C_3H_6O_3 + H_2 = \underset{\text{Glyzerin}}{CH_2OH.CHOH.CH_2OH}$$

oder, wenn wir die vorstehenden Gleichungen zusammenfassen:

$$\text{(IV)}\quad \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3.CHO} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Glyzerin.}}{CH_2OH.CHOH.CH_2OH}$$

Es gelang Neuberg aber nicht nur, qualitativ das Glyzerin nachzuweisen, sondern auch die quantitative Untersuchung wurde durchgeführt und das wichtige Ergebnis erhalten, daß das durch die Gleichung IV angegebene Gewichtsverhältnis zwischen Azetaldehyd und Glyzerin in allen Versuchen vorgefunden wurde. Auf jedes Molekül Azetaldehyd war ein Molekül Glyzerin gebildet.

Wir haben oben angegeben, daß über 36 % vom Zuckergewicht Glyzerin erhalten wurden, nach der Gleichung IV müßten aber 51 % des Zuckergewichts an Glyzerin entstehen. Auch diese Tatsache fand ihre Aufklärung. Der Azetaldehyd ist in der Maische bei der Sulfitgärung nicht als solcher, sondern in Form einer Bisulfitverbindung vorhanden, die ihn vor dem Angriff des Wasserstoffs und damit vor der Überführung in Weingeist schützt. Ein Teil dieser nicht sehr beständigen Bisulfitverbindung wird aber selbst bei sehr günstigen Verhältnissen doch zerlegt. Der so freiwerdende Azetaldehyd unterliegt der Reduktion durch den Wasserstoff und gibt Äthylalkohol, der sich dann neben Glyzerin und Azetaldehyd in der vergorenen Maische findet. Damit haben alle in der Praxis beobachteten Tatsachen ihre Begründung erhalten. Die Übereinstimmung zwischen den Feststellungen der Praxis und den Forderungen der Theorie ist um so bemerkenswerter, als in diesem Falle der Praktiker und der Theoretiker von völlig verschiedenen Grundlagen ausgehend und unabhängig voneinander zum gleichen Ziele gelangt sind.

## 2. Die Reinigung der Gärungsglyzerine.

Ein älteres Reinigungsverfahren. Die durch die alkoholische Gärung gewonnenen Glyzerine sind sehr unrein und enthalten namentlich, wie schon erwähnt, sehr viele organische Verbindungen, welche

die Aufarbeitung auf Dynamitglyzerine sehr erschweren. Barbet[1]) hat bereits vor Jahren ein Verfahren zur Reinigung des bei der gewöhnlichen alkoholischen Gärung gewonnenen Glyzerins ausgearbeitet, das aber schwerlich im Fabrikbetriebe zur Ausführung gelangt ist. Nach erfolgter Neutralisation und evtl. Filtration wird die Flüssigkeit soweit wie möglich eingedampft und dann abkühlen gelassen. Die viskose Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit halbgelöschtem Kalk in einer Mühle behandelt, wobei die Mischung in ein gekörntes Produkt übergeführt wird. Auf 100 Teile eingedickte Lauge rechnet man 1 bis $4^1/_4$ Teile Kalk. Auch Mischungen von Ätzkalk mit Infusorienerde, Kreide u. dgl. lassen sich verwenden. Hauptsache ist, daß man ein körniges, poröses Produkt erhält, das weder pechartig noch bröcklig ist. Dieses Produkt wird dann mit hochprozentigem Alkohol (95 bis $96^0/_0$) behandelt. Der Alkohol dringt leicht bis in das innere der Körner und laugt das Glyzerin aus, während die Salze und die organischen Substanzen in Gegenwart des Kalkes darin fast unlöslich sind. Um die Auslaugung rationell zu gestalten, muß man eine Batterie hintereinandergeschalteter Extraktoren verwenden, wobei das zum Teil bereits erschöpfte Gut immer wieder mit frischem Alkohol in Berührung kommt, während der bereits glyzerinhaltig gewordene Alkohol zum Auslaugen frischen Extraktionsgutes dient.

Um den von dem erschöpften Rückstand zurückgehaltenen Alkohol wieder zu gewinnen, wird durch den Extraktionsapparat von unten nach oben ein Strom heißer Luft durchgeblasen. Der Alkohol verdampft hierbei leicht bei einer Temperatur von $96^0$ C und hinterläßt im Gegensatz zum Wasserdampf den Rückstand nicht in schmieriger, sondern in trockner Verfassung, was für eine Weiterverwertung zu Düngezwecken einen Vorteil bedeutet, da die sonst nötige Trocknung wegfällt. Der wiedergewonnene Alkohol bleibt außerdem hochgrädig und kann wieder verwendet werden. Sollte sich bei dem Verfahren Ammoniak gebildet haben, so läßt es sich dadurch entfernen, daß man etwas Schwefelsäure hinzufügt. Es scheidet sich dann das schwefelsaure Ammoniak als unlösliches Salz aus.

Die Destillation des alkoholischen Glyzerinauszugs gestaltet sich nach Barbet sehr einfach und man erhält beim Eindampfen auf 28 bis $29^0$ Bé ein starkes Glyzerin, das nach der Filtration durch Tierkohle nur noch wenig Verunreinigungen enthält.

Einige neuere patentierte Reinigungsverfahren. Bei Besprechung der Verfahren zur Reinigung der Unterlaugen haben wir bereits das Patent der Vereinigten Chemischen Werke Akt.-Ges. erwähnt, wonach das Rohglyzerin mit einer organischen Säure, deren Ester in Wasser unlöslich ist, verestert, der erhaltene Ester gereinigt und dann wieder gespalten werden soll, und dabei gesagt, daß das Verfahren mutmaßlich zur Reinigung von Gärungsglyzerin dienen soll. Aus dem Ester soll wohl in erster Linie das Tri-

[1]) Aus Soapmaker and Parfumer d. Seifens.-Ztg. 1905, S. 383.

methylenglykol ausgewaschen und der so gereinigte Ester danach von neuem gespalten werden. Das Verfahren dürfte, wie auch bereits hervorgehoben, nur bei sehr hohen Glyzerinpreisen durchführbar sein.

Das Verfahren von K. Löffl (vgl. S. 197), wonach er den Glyzerinlaugen Alkohol oder ein anderes Glyzerinlösungsmittel zusetzt und sie dann ausfrieren läßt, dürfte auch in erster Linie für Gärungsglyzerin bestimmt gewesen sein.

Hier sei ferner ein Verfahren erwähnt, das nicht zur Reinigung von Unterlaugen, sondern von andern unreinen Glyzerinwässern und Rohglyzerinen bestimmt ist und mit den oben besprochenen nur das gemein hat, daß als Reinigungsmittel Hydrate der alkalischen Erden benutzt werden. Die Billwärder Seifen- und Glyzerinfabrik Walter Krauß und W. H. Hofmann in Hamburg hat sich ein Verfahren zur Gewinnung technisch und chemisch reinen Glyzerins aus stark verunreinigten Rohglyzerinen oder Glyzerinwässern patentieren lassen[1]), dadurch gekennzeichnet, daß man die Ester oder Stickstoffverbindungen der Rohglyzerine vor dem Destillieren oder der glyzerinhaltigen Wässer vor dem Konzentrieren und Destillieren quantitativ mit Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden unter Erhitzen verseift.

Die Rohglyzerine, welche aus sehr schlechten Fetten stammen, die teilweise aus in Fäulnis übergegangenen Kadavern, aus Fischrückständen oder sonstigen industriellen Abfallfetten gewonnen werden, sind reich an Verunreinigungen, vor allen Dingen an Estern ein- und mehrwertiger Alkohole und Stickstoffkörpern der verschiedensten Zusammensetzung. Das gleiche gilt von den Gärungsglyzerinen (Protol). Bei diesen kommen außerdem noch verschiedene Schwefelverbindungen hinzu. Nach der bisherigen Arbeitsweise durch bloßes Neutralisieren des Rohglyzerins würden höchstens leicht spaltbare Ester niederer Fettsäuren zerlegt, keinesfalls aber die schwer verseifbaren Ester mehrwertiger Alkohole und höherer Fettsäuren. Da diese teilweise im Vakuum unzersetzt überdestillieren, wird ein qualitativ schlechtes Destillat erhalten. Auch ist die Zersetzung der Stickstoffverbindungen nach Art der Amine und der komplizierten Schwefelverbindungen nach dem bisher üblichen Verfahren ungenügend. Diese Rohglyzerine werden mit Vorteil unter anhaltendem Erhitzen auf 100 bis 120° C in Gegenwart eines dauernden Überschusses von Hydraten der Alkalien oder Erdalkalien, z. B. Kalium- und Natriumhydroxyd, Bariumhydrat usw., behandelt. Es tritt zunächst die übliche Neutralisation der etwa vorhandenen freien Fettsäuren ein, dann eine Verseifung der verschiedenen Ester unter gleichzeitiger Umsetzung der vorhandenen Stickstoffverbindungen (Entweichen von Ammoniak). Die Dauer der Verseifung ist bei den Gärungsglyzerinen z. B. 10 bis 15 Stunden. Nach Bedarf ist während des Prozesses das Alkali zu ergänzen, so daß dauernd eine deutliche Rötung von Phenolphthaleinpapier eintritt. Wird kein Alkali mehr

---

[1]) D.R.P. Nr. 310 606.

verbraucht, so gilt die Verseifung als beendet. Die erhaltenen Destillate lassen sich ohne weiteres auf Dynamit- und chemisch reines Glyzerin verarbeiten. Das Verfahren läßt sich ebenso auf Glyzerinwasser oder Gärungsglyzerinlaugen (Protolschlempen) vor ihrer Konzentration anwenden.

Beispiele: 1. 1000 Teile Rohprotol werden auf 110 bis 120° C erhitzt und Alkali bis zur deutlichen Rötung von Phenolphthaleïnpapier zugesetzt. Unter dauerndem Rühren wird bei fortschreitender Verseifung das verbrauchte Alkali fortwährend ersetzt, bis ein Überschuß von 0,5 % Ätzalkali bestehen bleibt. Die Feststellung keiner Abnahme von Ätzalkali sowie keines Entweichens von Ammoniak zeigt die Beendigung der Verseifung an. Sodann wird destilliert.

2. 1000 Teile Gärungs- oder Fettglyzerinwasser werden mit Barythydrat unter starkem Kochen wie bei 1. behandelt. Dauerndes Bestehen von einem Überschuß von 0,2 % Ätzbaryt zeigt die Beendigung der Verseifung an. Nach dem Filtrieren und Konzentrieren wird, wie üblich, destilliert.

Gewinnung von reinem Glyzerin aus glyzerinhaltigen Flüssigkeiten oder Rohglyzerin[1]). Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Glyzerin aus glyzerinhaltigen Flüssigkeiten bzw. Rohglyzerin durch Beseitigung der Verunreinigungen. Erfindungsgemäß wird diese Reinigung in einfacher und wirksamer Weise dadurch erreicht, daß den glyzerinhaltigen Flüssigkeiten oder dem Rohglyzerin wasserlösliche Silikate zugesetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß z. B. durch Zugaben von Wasserglas zu Rohglyzerin eine Ausflockung der verunreinigenden Beimengungen herbeigeführt wird, die ein für viele Verwendungszwecke bereits genügend reines Glyzerin liefert. Statt Natronsilikate können auch Kaliumsilikate Verwendung finden.

Ausführungsbeispiele. 1. 200 kg Rohglyzerin werden in der Kälte unter Umrühren mit 20 kg etwa 30proz. Wasserglaslösung versetzt, worauf man den ausgeflockten Niederschlag absetzen läßt. 2. 200 kg Rohglyzerin werden wie im Beispiel 1 behandelt, nur erfolgt die Zugabe des Wasserglases unter gleichzeitiger Erwärmung des Rohglyzerins auf etwa 90 %. 3. 4000 kg Glyzerinschlempe werden mit 80 kg Wasserglaslösung von etwa 30 % unter Umrühren versetzt und nun so lange erwärmt, bis sich an der Oberfläche eine Kristallhaut bildet. Nach dem Abkühlen scheiden sich außer dem ausgeflockten Niederschlag noch zahlreiche Kristalle aus. 4. Das nach Beispiel 2 behandelte Rohglyzerin wird mit so viel Kalkmilch oder kohlensaurem Baryt versetzt, als sich ein Niederschlag bildet, und weiter erwärmt. Nach der Trennung vom Niederschlag kann der Überschuß des Reinigungsmittels in bekannter Weise mit Schwefelsäure oder Oxalsäure entfernt werden.

Patentansprüche. 1. Verfahren zur Gewinnung von reinem Glyzerin aus glyzerinhaltigen Flüssigkeiten oder Rohglyzerin, dadurch

---

[1]) D. R. P. Nr. 323666 v. 14. April 1919. Elektro-Osmoso Akt.-Ges. Berlin.

gekennzeichnet, daß die Verunreinigungen durch Zusatz von wasserlöslichen Silikaten, vorzugsweise einer Wasserglaslösung, ganz oder teilweise ausgeflockt werden, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Wärmezufuhr. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die etwaige Erwärmung so weit getrieben wird, daß außer der Ausflockung der Verunreinigungen gleichzeitig eine Reinigung durch Kristallisation eintritt. 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß an die Ausflockung mittels Silikaten eine weitere Reinigung mit an sich bekannten Mitteln, wie z. B. Kalkmilch oder kohlensaurem Baryt, angeschlossen wird.

Die Reinigung des Rohglyzerins von fremden Bestandteilen mittels Wasserglaslösungen ist unseres Erachtens gewiß nicht so tiefgehend, daß sie lohnenswert macht.

Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]). In wesentlich anderer Weise, als bisher angeführt, wollen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln reines Glyzerin aus glyzerinhaltigen Flüssigkeiten gewinnen; sie wollen diese Flüssigkeiten mit Bleiverbindungen, wie Bleioxyd, oder Bleihydroxyd, behandeln und das Glyzerinblei zerlegen.

Das Glyzerin wird als unlösliches Bleiglyzerid gefällt, dieses dann isoliert und in geeigneter Weise z. B. mit Schwefelwasserstoff, Säuren, wie Schwefelsäure oder Kohlensäure, in Glyzerin und Bleiverbindung zerlegt.

Beispiele: 1. 200 kg eines Rohglyzerins mit einem Oxydationswert von 63 % werden mit 600 l Wasser verdünnt, mit 350 kg Bleiglätte versetzt und bei 70 bis 80° C sechs Stunden lebhaft gerührt. Der entstandene weiße Brei wird abgesaugt und ausgewaschen, der weiße Rückstand mit heißem Wasser angerührt und bei 70 bis 80° C so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis dauernd eine saure Reaktion auf Kongopapier bleibt. Dann wird wieder abgesaugt, das klare Filtrat mit Bariumkarbonat neutralisiert, filtriert und eingedampft. Durch Destillation im Vakuum erhält man 110 kg eines vollständig weißen, geruchlosen Glyzerins, während man durch zweimalige Destillation obigen Rohglyzerins im Vakuum nur 104 kg eines gelbgefärbten, brenzlich riechenden Glyzerins erhalten haben soll.

2. 500 kg einer Schlempe, die neben großen Mengen Sulfit, Natriumsulfat und Natriumthiosulfat 11,8 % Glyzerin (Oxydationswert) enthielt, wurde mit 150 kg Bleiglätte in einer Kugelmühle drei Stunden bei 80° C gemahlen. Nach dem Erkalten wurde der weiße Brei abgesaugt und ausgewaschen, der Rückstand mit heißem Wasser angerührt und so lange mit Kohlensäure gesättigt, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Dann wurde vom Bleiniederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Durch Eindampfen des Filtrats und Destillation im Vakuum erhielt man 48,5 kg ganz reines Glyzerin.

---

[1]) D. R. P. Nr. 303805 und Nr. 305174.

3. 500 kg Schlempe werden wie bei 2. mit 150 kg Bleioxyd vermahlen und aufgearbeitet. Die so erhaltene Glyzerinbleiverbindung wird so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis alles oder fast alles Glyzerin in Lösung gegangen ist. Die Glyzerinlösungen werden eingedampft, destilliert und das Bleihydroxyd für weitere Fällung von Glyzerin verwendet.

Durch ein Zusatzpatent hat sich obige Firma eine Abänderung des Verfahrens schützen lassen, dahingehend, daß die Zerlegung des Glyzerinbleies durch Erhitzen mit Wasser unter Druck vorgenommen wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß direkt konzentrierte Glyzerinlösungen erhalten werden. Das Bleioxyd fällt in schwerer Form aus und kann leicht entfernt werden. Beispiel: 575 g Gewichtsteile Glyzerinblei von etwa 80% Trockengehalt, wie bei Beispiel 1 des Hauptpatents, werden mit 600 Gewichtsteilen Wasser in einem Autoklaven unter Rühren auf 160° C erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird das Rührwerk stillgesetzt und die Heizung entfernt. Nach einer weitern halben Stunde wird durch ein Rohr, das bis kurz über den Bleiniederschlag heruntergeführt wird, eine fast klare Glyzerinlösung von etwa 16% abgezogen, die durch Kohlensäure vom Bleioxyd befreit und destilliert wird. Der im Autoklaven verbleibende Rückstand wird mit Wasser aufgeschlämmt und abgezogen. Die erhaltene verdünnte Glyzerinlösung wird aufs neue mit Glyzerinblei versetzt und mit dieser wieder unter Druck erhitzt, während das erhaltene Bleioxyd zur weiteren Abscheidung von Bleiglyzerin aus Rohglyzerin oder Schlempe verwendet wird.

Das Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ist mutmaßlich in erster Linie für Gärungsglyzerine bestimmt. Da diese wohl schwerlich noch hergestellt werden, dürfte es damit gegenstandslos geworden sein. Zur Reinigung gewöhnlicher Rohglyzerine ist es zu teuer und umständlich und für Unterlaugen wegen ihres hohen Salzgehaltes nicht anwendbar.

Das Bayersche Verfahren ist nach Verbeek[1]) zunächst in kleinerem Maßstabe probiert worden und sollte auch im Großbetrieb ausgeführt werden. Die Rohschlempe wurde 6 Stunden lang bei 40 bis 50° C und dann 14 Stunden bei 20° C mit Bleioxyd verrührt, also im ganzen 20 Stunden und zwar in einer Batterie von Kugelmühlen, weil die Bleioxydkörnchen sich sonst mit einem Bleiglyzerathäutchen überziehen und dann zum großen Teil wirkungslos bleiben. Dabei ist es nicht gleich, welches Bleioxyd verwendet wird; nur gelbes, amorphes ist geeignet, nicht das rote, kristallinische. Das bei dem Prozeß gebildete Bleiglyzerat ist wahrscheinlich die Plumboverbindung:

$$\begin{matrix} CH_2.O \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.O \end{matrix} \bigg\rangle Pb$$

[1]) Seifens.-Ztg. 1921, S. 677.

und entsteht dann nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6O_3Pb + H_2O.$$

Hiernach erfordern 100 kg Reinglyzerin theoretisch 242,4 kg Bleioxyd. Praktisch braucht man aber viel mehr, und zwar einen Überschuß von ca. 65 %, mithin etwa 400 kg Bleioxyd. Die mit Bleioxyd verriebene Schlempe wird, nachdem sie abgekühlt ist, durch Filterpressen gedrückt und der Filterschlamm mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, bis die Waschlauge nur noch etwa 0,03 g Natriumsulfit im Liter enthält. Filtrat und Waschlauge werden verworfen, wogegen die Preßkuchen, die nach dem Auswaschen 15 % Wasser enthalten sollen (Filterschlamm I), mit der 19 fachen Menge Wasser verrührt und dann im Autoklaven bei ungefähr 4 Atm. Dampfdruck (ca. 150° C) zerlegt werden. Dabei muß das Anwärmen auf 150° tunlichst rasch geschehen, da sonst rotes, kristallinisches und nicht gelbes, amorphes Bleioxyd zurückerhalten wird. Die Masse bleibt zwei Stunden im Autoklaven und wird dann durch Absitzenlassen geklärt. Die klare Flüssigkeit wird abgezogen, der restierende Brei durch Filterpressen gedrückt und die abgezogene Flüssigkeit mit dem Filtrat vereinigt. Das Gemisch (Flüssigkeit I) enthält ungefähr 7 % Glyzerin. Der zuletzt erhaltene Filterschlamm wird nicht ausgewaschen, aber gleich noch einmal mit Wasser verrührt und im Autoklaven weiter gespalten. Die Masse läßt man wieder absitzen. Die klare Lösung wird abgezogen, der Rest filtriert und der Filterschlamm sehr gut ausgewaschen. Dieser Filterschlamm wandert nach der Umwandlung in gelbes Bleioxyd zur Bildung von neuen Mengen Bleiglyzerat in den Betrieb zurück. Die abgezogene Flüssigkeit, das Filtrat und das Waschwasser von der zweiten Autoklavenspaltung werden vereinigt und zum Anrühren des Filterschlamms I verwendet, dafür aber natürlich die oben angegebene Wassermenge um das gleiche Volumen verringert. Die Flüssigkeit I wird mit Kohlensäure gesättigt, das hierdurch gefällte Bleikarbonat abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Letzteres braucht in der Regel vorher nicht besonders gereinigt zu werden und liefert sofort ein sehr reines Rohglyzerin, das schließlich nur noch destilliert zu werden braucht. Die Verluste an Glyzerin und Bleioxyd sollen bei dem Verfahren gering sein.

Das Verfahren der Protolgesellschaft. Für die Aufarbeitung so gewaltiger Mengen Schlempe wurde nach einem sich diesen Verhältnissen auch anpassenden Reinigungsverfahren gesucht. Als praktisch und auch durchführbar erwies sich das Verfahren der Protolgesellschaft, welches darin besteht, das Natriumsulfit aus der siedend heißen Rohschlempe mit Chlorkalzium als unlösliches Kalziumsulfit abzuscheiden, wobei Kochsalz in Lösung geht. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wird das Filtrat mit überschüssiger Soda behandelt, wodurch Kalzium und Eisenverbindnngen niedergeschlagen werden. Nach abermaligem Filtrieren wird das Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutrali-

siert und in Vakuumverdampfapparaten eingedickt, wobei sich Kochsalz ausscheidet und ein Rohglyzerin (Rohfermentol oder Rohprotol) mit einem Oxydationswert von rund 50% gewonnen wird. Man erhält also trotz der teueren Reinigung nur ein sehr unreines Produkt. Dementsprechend waren auch die Reinheit des Glyzerindestillates und die Verluste an Glyzerin bei der Destillation. Eigentümlicherweise destillierten die Glyzerinfabriken Rohprotol ganz gerne, da es leichter destillierte als Unterlaugen-Rohglyzerin. Die Destillate enthielten bis 4% Trimethylenglykol, sowie organische Schwefelverbindungen, welche Fremdstoffe durch Verbesserung in den Gärbetrieben später ganz gewaltig reduziert werden konnten, ja es ist sogar den Schichtwerken gelungen, aus dem Gärungsglyzerin ein chemisch reines Glyzerin herzustellen, das den Pharmakopöen in jeder Beziehung standgehalten hat.

Der gesamte Glyzerinverlust bis zum Dynamitglyzerin war außerordentlich groß; er betrug etwa 40% des durch die Rohschlempe eingeführten Oxydationswertes. Auch die Glyzerinausbeute bei der Gärung selbst erreichte bei weitem nicht den theoretisch berechneten Betrag.

Auf den Kopf der Bevölkerung umgerechnet, betrug der für die Glyzeringewinnung verwendete Zucker ungefähr 6 kg pro Jahr, d. h. ca. 16 bis 17% des durchschnittlichen Konsums der Vorkriegszeit. Hieran lag also die Zuckerknappheit während des Krieges nicht, wenigstens nicht in erster Linie; vielmehr waren daran die eingeschränkte Rübenanbaufläche und der an sich geringere Ernteertrag infolge fehlender Düngemittel schuld.

Bezüglich der Ausbeute an Dynamitglyzerin auf Zucker gerechnet, waren zu Beginn sehr variierende Zahlen zu hören, man sprach von 10 bis 16%. Das hatte ohne Zweifel seinen Grund in den verschieden geleiteten Gärbetrieben. Erst als es gelungen war, diese allerorts gleichmäßig und nach bewährter Vorschrift zu führen, ging die Ausbeute bis 20% und darüber hinaus, selbst auch bei Ersatz des Raffinates durch Rohzucker.

In Österreich stellte man folgenden Zerfall des Zuckers durch Gärung fest:

100 kg Zucker geben:

37,2 kg Kohlensäure,
26,7 „ Glyzerin,
23,4 „ Alkohol und
12,7 „ Aldehyd.

Der anfallende Spiritus hatte rund 50% Aldehyd. Er wurde als denaturierter Spiritus in den Verkehr gebracht.

In Deutschland gliederte man die Gärungs-Glyzerinaufarbeitung und -Gewinnung großen Zuckerfabriken, wie Dessau, Oschersleben und Hildesheim an. In Österreich, wo man große Melassespiritusfabriken hatte, überließ man diesen die Gärung. Die Aufarbeitung der vom Alkohol getrennten Schlempe übernahmen die Schichtwerke.

In Österreich wurden insgesamt auf Fermentol 26000 Tonnen Zucker, in Deutschland auf Protol ein Vielfaches davon vergoren.

## 3. Die Aufarbeitung der Protol- oder Fermentolschlempe.

Die Aufarbeitung der Protol- oder Fermentolschlempe zu Dynamitglyzerin gleicht der Seifenunterlaugenaufarbeitung auf Glyzerin. Die Verarbeitung der Schlempe gliedert sich in die Arbeitsgänge:

Vorreinigung,
Verdampfung,
Destillation und
Fertigstellung der Destillate auf Dynamitglyzerin.

Die Vorreinigung bezweckt die Ausfällung des Natriumsulfits mit Chlorkalzium als unlösliches $CaSO_3$ und des überschüssigen Fällungsmittels mit Soda als $CaCO_3$. Die Verdampfung umfaßt die Konzentration der vorgereinigten Schlempe zu Rohfermentol oder Rohprotol, sowie die Trennung und Waschung des dabei sich ergebenden Salzes. Die Destillation liefert in den bekannten Vakuumdestillieranlagen Fraktionen von Glyzerindestillaten verschiedener Reinheit, die nach Prüfung, wenn nötig, einer Redestillation unterzogen werden. Die Fertigstellung auf Dynamitglyzerin erfolgt durch Konzentration brauchbarer Destillate im Vakuum auf $98\,^0/_0$ Glyzeringehalt.

### a) Vorreinigung.

Die entgeistete, vom Alkohol abdestillierte Dünnschlempe wurde noch in Gärbetrieben auf Dickschlempe mit einer Dichte von $25^0$ Bé gebracht, um die Frachtkosten möglichst niedrig zu gestalten und einer ökonomischen Aufarbeitung der Schlempe entgegenzukommen. Der Versand in die Glyzerinbetriebe erfolgte im Kesselwagen. Dickschlempe war also das Rohprodukt der Glyzerinfabriken für die Darstellung von Protol oder Fermentol, ein Dynamitglyzerin von etwas geringerer Reinheit, als der Nobeltest fordert.

Dickschlempe ist eine schmutzig graue, nach Gärungsstoffen übelriechende Lauge, die noch durch Hefereste getrübt wird. Sie reagiert alkalisch. Außer Glyzerin, Nährsalzen, $Na_2SO_3$, $Na_2SO_4$ enthält die Schlempe noch viele unterschiedliche Gärungsstoffe. Festgestellt wurden Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Azetaldehyd, Trimethylenglykol und organische Schwefelverbindungen. Die Vorreinigung nimmt von organischen Verbindungen, den sogenannten Nichtglyzerinen, nur einen Teil. Sie beschränkt sich lediglich auf Ausfällung der anorganischen Salze Natriumsulfit, Natriumsulfat und Nährsalze. Zu diesem Zwecke wird die angelieferte Dickschlempe von großen, offenen Kesseln oder anders gestalteten Behältern aufgenommen, dort auf Kochhitze gebracht und mit starker Chlorkalziumlauge versetzt, bis keine Fällung mit $CaCl_2$ mehr eintritt. Während der Kalkfällung besorgt ein Rührwerk oder Preßluft

die dabei unbedingt notwendige Bewegung des Kesselinhaltes. Durch die Zugabe von Chlorkalzium zur Schlempe sinkt die Alkalität dieser. Die Folge wäre die Bildung eines sauren $CaSO_3$, das aber wasserlöslich ist. Um dies zu vermeiden, hält man während der Sulfitfällung die Schlempe durch Zugabe von Ätzkalk (Kalkmilch) kräftig alkalisch. Ein zu großer Überschuß an CaO wirkt lösend auf vorhandene Eiweißreste, da der Ätzkalk mit Natriumsulfit freies NaOH entstehen läßt.

Der Niederschlag der Chlorkalziumfällung ist sandig und besteht in der Hauptsache aus Kalziumsulfit und Kalziumsulfat. Gering ist dagegen der Anteil an durch die Kalkfällung unlöslich gewordenen Nährsalzen und Hefenresten, welch letztere von dem äußerst reichlich ausfallenden Niederschlage mechanisch mitgerissen werden. Nun filtriert man sofort, wäscht die Rückstände in der Filterpresse gut mit Wasser aus und entwässert sie mit Dampf. Diese so vorgereinigte, gefilterte Schlempe enthält in Lösung überschüssige Fällungslauge und CaO.

In einem zweiten Kessel werden Filtrat und Waschwasser der Kalkfällung wieder auf Kochhitze gebracht und mit starker Sodalösung aller Kalk ausgefällt. Mit dem dabei ausfallenden kohlensauren Kalk wird gleich wie mit dem Filterrückstande der Kalkfällung verfahren, er wird abgepreßt, gewaschen und mit Dampf entwässert.

Beide Rückstände, der Kalk- und Sodafällung, wurden anfänglich als lästige Abfallstoffe verworfen; später wurde die im Kalziumsulfit enthaltene schweflige Säure zum Teil auf Natriumsulfit regeneriert.

Das nun von der Sodafällung sich ergebende goldgelbe, klare Filtrat ist alkalisch, welche Alkalität durch Hinzufügen von Salzsäure oder Schwefelsäure genommen wurde, da im alkalischen Zustande die vorgereinigte Schlempe im Vakuum schäumen und übergehen würde.

10000 kg Dickschlempe brauchen:

3000 kg Chlorkalziumlauge von 40° Bé,
150 „ Ätzkalk,
450 „ Ammoniaksoda und
180 „ konzentrierte Schwefelsäure.

Da mit der Zeit das Natriumsulfit knapper wurde, drängte die Heeresverwaltung auf Sparsamkeit im Verbrauche mit Sulfit. Da aber diese aus gärungstechnischen Gründen, wie wir ja schon früher erwähnten, unmöglich war, so blieb nur der andere Weg übrig, Natriumsulfit aus Kalziumsulfit wieder zu gewinnen. Versuche dieser Richtung erwiesen sich als kostspielig und zeitraubend. Die Wiedergewinnung aus $MgSO_3$ wurde versucht und auch im großen durchgeführt. Statt Chlorkalzium verwendete man Chlormagnesium. Das grobkörnig ausfallende $MgSO_3$ wurde in Natriumsulfit umgesetzt und wieder den Gärbetrieben zugeführt. Quantitativ war die Zurückgewinnung nicht, da $MgSO_3$ viel leichter löslich ist als $CaSO_3$.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, $Na_2SO_3$ als solches aus der Schlempe auszuscheiden und wieder zu verwenden.

### b) Verdampfung auf Rohprotol.

Zur Verdampfung kommt die vorgereinigte Schlempe natürlich mit bedeutend geringerer Dichte, als sie die angelieferte Dickschlempe hatte, etwa nur 12 bis 15° Bé, da ja das Lösungswasser der Chlorkalzium- und Sodalauge sich mit den Waschwässern zur Schlempe addieren. Bevor die vorgereinigte Schlempe zur Verdampfung gelangt, wird ihr die von der Sodafällung herrührende überschüssige, gelöste Soda mit Salzsäure genommen. Die Schlempe reagiert nun neutral; sie enthält der Hauptsache nach außer Glyzerin Kochsalz, Glaubersalz und Natronsalze organischer Säuren, wie Essigsäure und Milchsäure. Bei der folgenden Verdampfung werden Kochsalz und Glaubersalz ausgeschieden, wie bei der Seifenunterlaugenverdampfung. Die Vakuumverdampfer für die Eindickung der vorgereinigten Schlempe sind daher ebenso konstruiert wie die bekannten Vakuum-Seifenunterlaugenverdampfer, mit einer Nutsche oder einem Salzfänger versehen, um während der Konzentration ausgeschiedenes Salz dem Vakuum entnehmen zu können. Das erhaltene Salz ist meist noch schlempehaltig, wenn es von der Nutsche kommt. Man schafft es in eine Zentrifuge und wäscht es in ihr gut aus. Erhaltene Waschwässer werden in den Vakuumverdampfer zurückgeleitet.

Das ausgeschiedene Salz ist für die Seifenerzeugung gut verwendbar und enthält im Mittel rund 85% Kochsalz und 15% Glaubersalz. Der Gehalt an geringen Mengen oxydabler Stoffe kann obiges Verhältnis nicht beeinflussen. Gewaschen wurde meist bis auf 0,5% Oxydationswert.

Die Verdampfung der Schlempe wurde auf eine Dichte von 35 bis 40° Bé getrieben. Da in diesem nun sirupartig gewordenen Medium bei der Eindickung die zuletzt ausgeschiedenen Salzteilchen nicht mehr so rasch sedimentieren, wie dies der geregelte Betrieb erfordert, wurde die den Vakuumapparat verlassende eingedickte Schlempe Schälzentrifugen übergeben, um auch noch jenes unlöslich gewordene Salz von der Schlempe trennen zu können. Von der Klär- oder Schälzentrifuge läuft ein tiefbraunrotes, viskoses Rohglyzerin mit ungefähr 54 bis 60% Oxydationswert. Den Rest auf 100% bilden Wasser, unorganische und organische Salze, wie Kochsalz und Glaubersalz. In dieser Form hieß das Gärungsglyzerin Rohfermentol oder Rohprotol.

Nachstehend bringen wir (Abb. 37) die Ansicht einer Fermentolverdampfstation in den Schichtwerken, bestehend aus 4 Vakuumkörpern mit einer täglichen Verdampfungsleistung von 120000 Litern,

Empfohlen wurde, die Eindampfung der vorgereinigten Schlempe bei 30° Bé zu unterbrechen und einer Säurekochung zu unterziehen, wobei vor allem die Essigsäure verloren geht. Eine anschließende

Neutralisation mit Bariumkarbonat brachte wohl auch gewisse noch vorhandene organische Säuren zur Ausscheidung. Nach der Filtration wurde die Schlempe auf 35 bis 40° Bé weiter eingedampft.

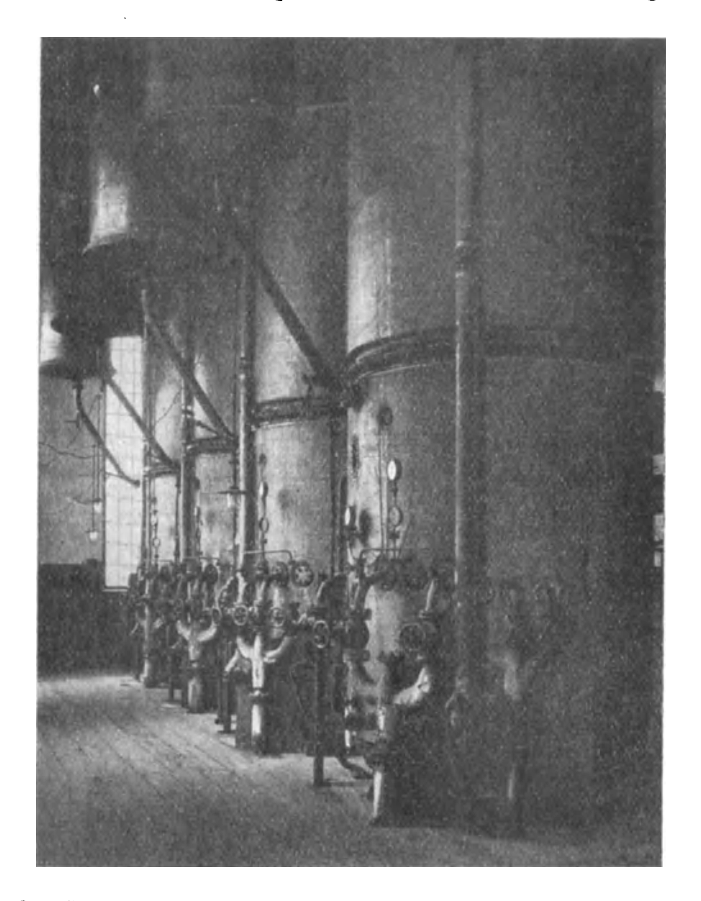


Abb. 37. Verdampfstation für Gärungsglyzerinwässer der Schichtwerke in Aussig (Böhmen).

Um dieses überaus lästige Verfahren vermeiden zu können, trachteten, wie schon erwähnt, die Gärbetriebe, die Entstehung dieser Nichtglyzerine der Menge nach zu beeinflussen, indem sie es verstanden, Nebengärungen möglichst auszuschalten.

## C. Synthetisches Glyzerin.

Wir haben bereits erwähnt, daß es Friedel und Silva zuerst gelungen ist, Glyzerin auf synthetischem Wege herzustellen[1]. Als

[1] Compt. rend. 74, 1872, S. 805, und 76, 1873, S. 1594.

Ausgangsmaterial diente ihnen das Azeton, das bei der trockenen Destillation von Zucker, Gummi, Zellulose usw. und daher auch bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht. Ferner kann es auf einfache Weise aus Essigsäure durch Destillation von essigsaurem Kalk gewonnen werden. Es ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigentümlichem, an Essigäther erinnerndem Geruch. Es siedet bei 56° C und hat ein spez. Gewicht von 0,792 bis 0,800. Mit Wasser, Weingeist, Äther und Chloroform läßt es sich in allen Verhältnissen mischen. Seiner chemischen Natur nach ist es ein Keton, und eine Gegenüberstellung der Formeln zeigt, daß es 2 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff aufnehmen muß, um in Glyzerin überzugehen:

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_2OH \\ | & | \\ CO & CHOH \\ | & | \\ CH_3 & CH_2OH \\ \text{Azeton} & \text{Glyzerin.} \end{array}$$

Dieser Übertrag von Wasserstoff und Sauerstoff ist in einer Operation nicht zu ermöglichen. Friedel und Silva verwandelten das Azeton zunächst durch Reduktion mit Natriumamalgan in Isopropylalkohol ($CH_3.CHOH.CH_3$), der durch Abspaltung von Wasser in den ungesättigten Kohlenwasserstoff Propylen ($CH_2:CH.CH_3$) übergeführt wurde. Das Propylen wurde durch Addition von Chlor in Propylendichlorid ($CH_2Cl.CHCl.CH_3$) verwandelt, das beim Behandeln mit Chlorjod noch ein Atom Chlor aufnahm und in Trichlorhydrin ($CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$) überging. Letzteres lieferte durch Erhitzen mit Wasser auf 160° C Glyzerin.

Der Gang der Synthese läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_2 & & CH_2Cl \\ | & & | & & \| & & | \\ CO & \longrightarrow & CHOH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CHCl \\ | & & | & & | & & | \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ \text{Azeton} & & \text{Isopropylalkohol} & & \text{Propylen} & & \text{Propylendichlorid} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} & CH_2Cl & & CH_2OH \\ & | & & | \\ \longrightarrow & CHCl & \longrightarrow & CHOH \\ & | & & | \\ & CH_2Cl & & CH_2OH \\ & \text{Trichlorhydrin} & & \text{Glyzerin.} \end{array}$$

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß das auf diesem Wege hergestellte Glyzerin mit dem aus natürlichen Fetten abgeschiedenen nicht in Wettbewerb treten kann.

E. Bontoux[1]) schrieb 1919, daß die deutsche Heeresverwaltung während des Krieges Glyzerin nach dem Verfahren von Friedel

[1]) La glycérine, ses applications et ses succédanés, Revue de chim. ind. 1919, S. 127.

und Silva hergestellt habe; die deutsche Heeresverwaltung wäre in arge Verlegenheit gekommen, wenn sie bei der Glyzerinbeschaffung auf das eben besprochene synthetische Verfahren der Glyzeringewinnung angewiesen gewesen wäre.

Eine zweite Glyzerinsynthese beruht auf den Arbeiten eines belgischen Chemikers, C. Henry, und eines deutschen Chemikers O. Piloty[1]). Ausgangsmaterial war hier Formaldehyd (Formalin), andererseits Nitromethan. Letzteres ist ein bei 101° C siedendes Öl, das verhältnismäßig einfach durch Kochen von monochloressigsaurem Kali mit Kaliumnitrit erhalten werden kann:

$$CH_2Cl.COOK + KNO_2 = CH_2(NO_2).COOK + KCl$$
$$CH_2(NO_2)COOK + H_2O = CH_3NO_2 + KHCO_3.$$

Die Monochloressigsäure entsteht beim Einleiten von Chlor in ein heißes Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid.

C. Henry fand 1895, daß bei einem Gemisch von Nitromethan (1 Molekül) mit Formaldehyd (3 Moleküle in Form der käuflichen Lösung), nach Zusatz einer kleinen Menge Pottasche eine äußerst lebhafte Reaktion eintrat. Es entsteht ein kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 158 bis 159° C, den Henry Nitroisobutylglyzerin nannte. Seine Bildung wird durch die Gleichnng veranschaulicht:

$$CH_3.NO_2 + 3CH_2O = NO_2.C(CH_2OH)_3.$$

Piloty[2]) reduzierte 1897 dieses Nitroisobutylglyzerin in neutraler Lösung durch Natriumamalgam zum tertiären Isobutylglyzeryl-$\beta$-hydroxylamin $(OH.CH_2)_3.C.NH(OH)$, das wiederum einen schön kristallisierten Körper bildet, der bei 140° C schmilzt. Es wurde in alkoholischer Lösung mit HgO bei 50—60° geschüttelt, wobei unter Abspaltung von Ameisensäure das Oxim des Dioxyazetons entsteht:

$$(OH.CH_2)_3.C.NH(OH) + 2O = C(CH_2.OH)_2:N.OH + H.COOH + H_2O.$$

Auch dieser Körper kristallisiert; er schmilzt bei 84° C. Durch Bromieren seiner wässerigen Lösung geht er in das freie Dioxyazeton über:

$$2C(CH_2.OH)_2:N.OH + 2Br_2 + H_2O = 2(CH_2OH)_2CO + 4BrH + N_2O.$$

Das Dioxyazeton kristallisiert; wegen seiner Neigung zur Polymerisation schmilzt es unscharf bei 68 bis 75° C. Seine wässerige, mit Aluminiumsulfat versetzte Lösung wurde bei 0° mit Natriumamalgam behandelt, bis die reduzierende Einwirkung auf Fehlingsche Lösung aufgehört hatte. Die neutrale Flüssigkeit wurde durch Filtrieren und Auspressen von Aluminiumhydroxyd getrennt und am Wasserbad eingedampft, wobei eine reichliche Kristallisation von Natriumsulfat erfolgte, und dann in absoluten Alkohol gegossen. Die vom Natriumsalz abfiltrierte alkoholische Lösung hinterließ beim Ein-

---

[1]) W. Fahrion, Die Fabrikation der Margarine, des Glyzerins und Stearins, Berlin 1920, S. 80.

[2]) Compt. rend. 1898, S. 319.

dampfen das Glyzerin als einen schwach gefärbten Sirup von stark süßem Geschmack. — Auch dieses Verfahren ist technisch nicht gangbar.

A. Heinemann in London hat sich in verschiedenen Kulturstaaten ein Verfahren[1]) zur Herstellung von Glyzerin auf synthetischem Wege patentieren lassen, ist also augenscheinlich von dem Gedanken ausgegangen, es technisch zu verwerten. Seine Ausgangsmaterialien bildeten Azetylen (CH:CH) und Methan ($CH_4$), die zu Propylen ($CH_2$:CH.$CH_3$) vereinigt wurden. Letzteres wurde mit Chlorgas oder einer Chlorverbindung behandelt, wobei Dichlorpropan entsteht. Dieses wird zunächst in Trichlorpropan und dann in Trihydroxypropan oder Glyzerin umgewandelt. Das Verfahren wird wie folgt durchgeführt: Das auf irgendwelche Weise erhaltene Propylen wird mit Chlor behandelt. Die Reaktion ist folgende:

$$CH_3 . CH : CH_2 + 2\,Cl = CH_3 . CHCl . CH_2Cl$$

Dem so erhaltenen Dichlorpropan wird 1 Molekül HCl entzogen, indem es über ein erwärmtes Alkali- oder anderes Metall oder eine geeignete erwärmte Alkalimetallverbindung (Magnesium, Kalzium, Aluminium, Kali-, Natronhydrat) gegossen wird. Das Allylchlorid, welches nach obiger Reaktion entsteht, wird durch Behandlung mit Chlorgas oder einer geeigneten Chlorverbindung in Trichlorpropan übergeführt. Diese Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$CH_2Cl - CHCl - CH_3 = CH_2Cl - CH = CH_2 + HCl,$$
$$CH_2Cl - CH = CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl - CHCl - CH_2Cl.$$

Das Trichlorpropan wird dann mit Wasser mit oder ohne Zusatz von alkalisch reagierenden Verbindungen (Kalium-, Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat, Kalziumhydroxyd) vermischt und erwärmt, wobei es in Glyzerin übergeht nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Trichlorpropan}}{CH_2Cl . CHCl . CH_2Cl} + 3\,H_2O = \underset{\text{Trihydroxypropan}}{CH_2(OH) . CH(OH) . CH_2(OH)} + 3\,HCl.$$

Über die Ausbeute und die Kosten des Verfahrens ist nichts bekannt geworden. Es ist nicht wahrscheinlich, daß es fabriksmäßig zur Ausführung gelangte.

## D. Die Rohglyzerine des Handels.

Im Handel unterscheidet man drei Hauptsorten von Rohglyzerin, das Saponifikat-, Azidifikations- und Unterlaugenglyzerin.

### 1. Saponifikatrohglyzerin.

Als Saponifikatglyzerin gilt nicht nur das durch Autoklavenverseifung erhaltene, sondern auch das durch Twitchell-

[1]) Amerik. P. Nr. 1180497.

reaktiv, Pfeilringspalter, Kontaktspalter, fermentative Fettspaltung und nach dem Krebitzverfahren gewonnene Glyzerin. Die Saponifikatglyzerine werden in einer Stärke von 28° Bé gehandelt, wobei 28° Bé einem spez. Gewicht von 1,24 entspricht, während bei raffiniertem und destilliertem Glyzerin für 28° Bé nur ein spez. Gewicht von 1,23 gerechnet wird. Die Saponifikatglyzerine sind von hellgelber bis brauner Farbe und haben einen reinen süßen Geschmack. Sie dürfen nicht mehr als 0,5 % Asche beim Verglühen hinterlassen und nicht mehr als 1 % nichtflüchtige organische Substanzen enthalten. Mit Bleiessig dürfen sie nur einen unbedeutenden, sich langsam absetzenden Niederschlag geben und in mäßiger Konzentration mit Salzsäure keine Trübung zeigen. Ein 28grädiges gutes Saponifikatglyzerin siedet nach Gerlach, im Kölbchen mit Rückflußkühler geprüft, konstant bei 138° C. Der Glyzeringehalt beträgt 87 bis 90 %.

Die organischen Verunreinigungen bestehen aus niedrigmolekularen Fettsäuren, die vor der Konzentration des Glyzerinwassers nicht vollständig entfernt werden konnten oder wurden, und anderen organischen Substanzen, deren Natur noch nicht festgestellt ist. Die Fettsäuren werden nachgewiesen, indem man 1 Teil Rohglyzerin mit 3 Teilen Wasser verdünnt und dann mit starker Salzsäure ansäuert; falls Fettsäuren vorhanden sind, entsteht eine Trübung. Die anderen organischen Verunreinigungen werden quantitativ bestimmt, indem man einige g Glyzerin langsam bei 160° C abdampft und vom Gewicht des Rückstandes die gefundene Aschenmenge abzieht[1]). Die Menge des organischen Rückstandes gibt eine zuverlässige Handhabe für die Beurteilung der Sorgfalt, mit der das Rohglyzerin hergestellt ist. In der Regel beträgt die Menge der organischen Verunreinigungen unter 1 %.

Die Asche bestimmt man durch Verglühen einiger g Glyzerin in einer Platinschale und Wiegen des Rückstandes.

Die Prüfung auf Arsen vervollständigt die chemische Prüfung[2]).

Die Reinheit des Rohglyzerins hängt wesentlich von der Sorgfalt ab, mit der die Fette vorgereinigt wurden, aus denen namentlich Alkaliseifen entfernt werden müssen, da sie sich später nicht mehr ausfällen lassen, ferner von dem zur Spaltung verwendeten Wasser, das möglichst rein sein soll — am besten Kondenswasser — und dem Spaltverfahren. Das reinste Rohglyzerin erhält man bei der Spaltung mit Zinkoxyd im Autoklaven. Auch Twitchelreaktiv, Pfeilringspalter, Kontaktspalter und Krebitzverfahren geben gute Rohglyzerine; weniger gut ist das durch die fermentative Fettspaltung gewonnene. Aus unreinen Fetten läßt sich selbstversändlich auch nach dem besten Spaltungsverfahren kein gutes Rohglyzerin herstellen.

Aus dem Verglühen des Rohglyzerins kann nach O. Heller[3]) erkannt werden, ob Kalk oder Zink einerseits oder Magnesia andererseits

---

[1]) Vgl. S. 350. [2]) Vgl. S. 342. [3]) Seifenfabrikant 1903, S. 673.

als Spaltungsmittel verwendet wurde. Verdampft man ca. 5 g Saponifikat vorsichtig in einem Platintiegel und erhitzt den erhaltenen Rückstand mit direkter Flamme weiter, so zeigt sich dem Beobachter zwischen dem Kalk- und Zinksaponifikat einerseits und dem Magnesiasaponifikat andererseits ein Unterschied, der nach einiger Übung schon bei der Veraschung ersehen läßt, mit welchem Saponifikat man es zu tun hat. Die Kalk- und Zinksaponifikate geben die letzten im Verdampfrückstande verbleibenden Glyzerinmengen leicht ab, die Magnesiasaponifikate nicht. Letztere halten infolge der voluminösen Beschaffenheit des ausscheidenden MgO resp. $MgCO_3$ selbst bei sehr hoher Erhitzung hartnäckig Glyzerin zurück und geben dieses erst ab, wenn der Rückstand zu glühen beginnt. Dies ist ein Fingerzeig, daß man die Magnesiasaponifikate vor der Destillation von der Magnesia befreien soll.

Wichtig ist die Bestimmung der Asche, des Chlor-, der Schwefelsäure- und des Glyzeringehaltes. Gute Saponifikate haben nicht mehr als 0,2 bis 0,30% Asche, ca. 10 bis 12% Wasser und 87 bis 90% Glyzerin. Das spez. Gewicht darf bei obigem Aschengehalte nicht unter 1,24 betragen.

## 2. Azidifikationsrohglyzerin.

Mit dem Namen Azidifikationsglyzerin bezeichnet man die bei der sauren Verseifung als Nebenprodukt gewonnenen Rohglyzerine; obgleich sie selbst nicht destilliert sind, sondern nur die bei dem Spaltverfahren gewonnenen Fettsäuren der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen werden, nennt man diese auch Destillationsglyzerine. Sie sind bedeutend unreiner und minderwertiger als die Saponifikatglyzerine. Die besseren Qualitäten ergeben 0,4 bis 1,5% Asche, die dann gewöhnlich aus Kalk und Eisenoxyd besteht; es kommen aber auch Fabrikate vor, die 3,5 bis 5% Asche beim Glühen hinterlassen. Die Azidifikationsglyzerine werden ebenfalls mit 28° Bé = 1,24 spez. Gewicht gehandelt. Ihre Unreinheit erklärt sich aus ihrer Gewinnungsweise. Das fertige Rohglyzerin enthält so viel Kalziumsulfat, als es in Lösung zu halten imstande ist, falls nicht noch eine besondere Reinigung mit oxalsaurem Ammon erfolgt ist. Die Menge der organischen Verunreinigungen ist größer als beim Saponifikatglyzerin; ihr Betrag kann sogar auf mehrere Prozent steigen. Der Glyzeringehalt beträgt 80 bis 85%. Die Farbe der Azidifikationsglyzerine ist gewöhnlich dunkler als die der Saponifikatglyzerine, und sie lassen sich meist durch Knochenkohle schwer entfärben. Sie haben einen scharfen, unangenehmen, etwas bitteren Geschmack und riechen, in der Hand verrieben, widerwärtig. Mit Bleiessig geben sie einen voluminösen Niederschlag, mit Salzsäure sollen sie keine Trübung geben. Der Siedepunkt der 28grädigen Glyzerine übersteigt selten 125° C; oft ist er noch niedriger.

## 3. Unterlaugenrohglyzerin.

Die Unterlaugenglyzerine, die aus den Unterlaugen der Seifenfabriken gewonnenen Rohglyzerine, sind meist rotbraun gefärbt und enthalten gewöhnlich 80 bis 82% Glyzerin, 8 bis 10% Wasser, größere Mengen organische Verunreinigungen und hinterlassen beim Glühen 8 bis 10% Asche. Sie haben im übrigen eine ziemlich verschiedene Zusammensetzung. Die unorganische Verunreinigung besteht meist aus Kochsalz. An sonstigen Verunreinigungen kommen vor: Leim, Harzsäure, Proteinkörper, Kohlenwasserstoffe, Ätznatron, Soda, Schwefelnatrium, Rhodannatrium und Natriumhyposulfit. Häufig enthalten sie auch noch etwas Seife gelöst. Die Gesamtmenge der organischen Verunreinigungen soll 3% nicht übersteigen. Das Unterlaugenglyzerin unterscheidet sich vom Saponifikat- und Azidifikationsglyzerin durch seinen hohen Salz- und Aschengehalt, sowie durch sein hohes spez. Gewicht, das ca. 1,3 beträgt und durch seine dunkle Farbe.

Das Salz im Seifenglyzerin soll vorwiegend aus Kochsalz bestehen. Im schlecht gereinigten Glyzerin finden sich auch Natriumkarbonat, Ätznatron, Natriumsulfid, Natriumthiosulfat und Natriumzyanat. Die Menge der organischen Verunreinigungen variiert beträchtlich, je nach dem Reinigungsprozeß. Es kommen, was freilich zu den größten Seltenheiten gehört, Qualitäten vor, die rund 1% organische Verunreinigungen enthalten und somit eine bessere Qualität als Azidifikationsglyzerin vorstellen, während die meisten größere Mengen organischer Verunreinreinigungen enthalten. Unterlaugenglyzerine mit 3% organischem Rückstand gelten noch als gute. Im allgemeinen enthalten Laugenglyzerine, die von Ansätzen aus Neutralfetten stammen, weniger organischen Rückstand als solche, die von Seifen herrühren, zu denen nur oder auch Fettsäuren mit verarbeitet wurden. Die Farbe der Unterlaugenglyzerine ist hellgelb bis braun oder fast schwarz. Hellgelbe Unterlaugenglyzerine gehören aber zu den Seltenheiten; meist sind sie dunkler gefärbt. Der Geschmack guter Muster ist süß, natürlich mit salzigem Beigeschmack. Unreine Proben haben einen höchst unangenehmen, lauchartigen Geschmack, selbst wenn Sulfide nicht vorhanden sind. Ein Unterlaugenglyzerin, das beträchtliche Mengen von Sulfiden, Thiosulfaten oder Sulfiten enthält, ist für die weitere Aufarbeitung auf Destillatglyzerine ohne nochmalige Reinigung nicht zu empfehlen.

Nach O. Sachs[1]) soll ein gutes Laugenglyzerin folgende Eigenschaften besitzen: 1. Klarheit und Durchsichtigkeit, selbst bei dunkler Farbe, 2. gelbe bis rotbraune Farbe, 3. Glyzeringehalt mindestens 80%, 4. Asche maximal 9,5%, 5. vollkommene Abwesenheit von Sulfiden und Arsenverbindungen, 6. Hyposulfitgehalt maximal 0,3%, 7. Alkalität minimal, 8. Geschmack mehr süß als salzig, nicht laugenhaft, 9. eine mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Probe muß nach dem Ansäuren mit Salzsäure zwei Stunden klar bleiben.

[1]) Seifens.-Ztg. 1907, S. 601.

Hierher gehört auch das Gärungsglyzerin. Das Protol- oder, wie es in Österreich genannt wird, Fermentolglyzerin ist, wie wir gesehen haben, sehr unrein. Es bildet keinen eigentlichen Handelsartikel und wird auch schwerlich jemals ein solcher werden.

## 4. Der Versand.

Der Versand des Rohglyzerins erfolgte erst allgemein in hölzernen Gebinden, die sich aber schlecht zum Transport von Glyzerin eignen, da das Glyzerin die Poren durchdringt und besonders in der warmen Jahreszeit zu reichlicher Leckage Anlaß gibt. Man half sich da meist, indem man die Barrels mit einem Gemisch von Ceresin und Harz auspichte. Es wurde wesentlich besser, als man gegen Ende der 60er Jahre anfing, eiserne Fässer zu verwenden, eine Neuerung, die von Frankreich ausging. Heute wird der Transport des Rohglyzerins fast ausschließlich in eisernen Fässern bewirkt; aber während früher der Verkäufer allgemein für die Emballage zu sorgen hatte, hat heute vielfach auch der Käufer sie zu stellen. Heute ist es üblich, daß der Verkäufer die Emballage leihweise liefert und Leihgebühr berechnet.

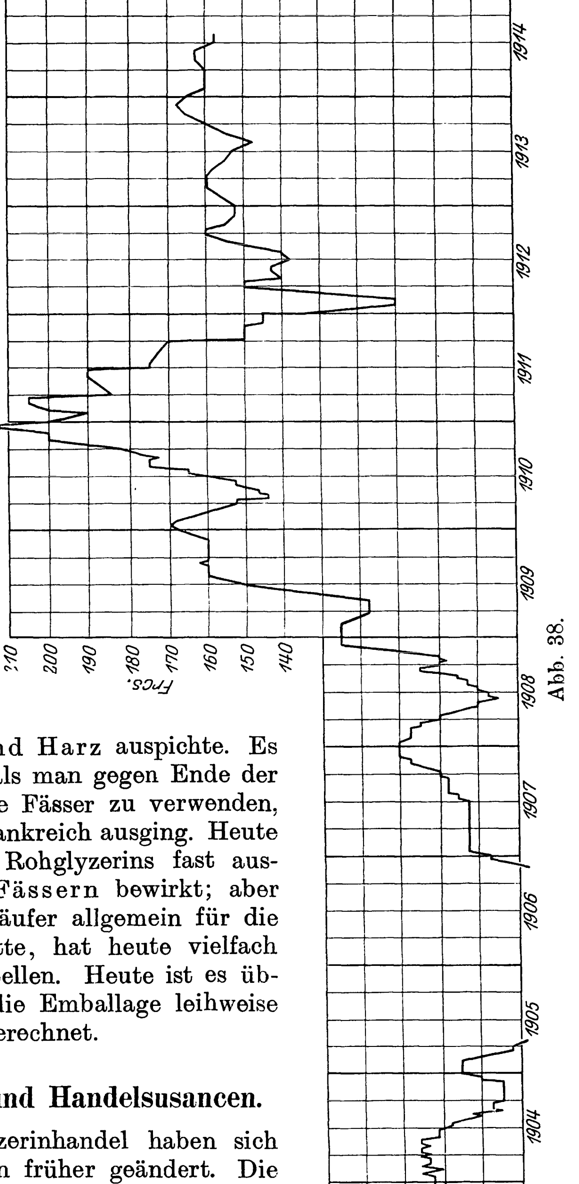


Abb. 38.

## 5. Preisnotierungen und Handelsusancen.

Die Usancen im Glyzerinhandel haben sich auch sonst vielfach gegen früher geändert. Die Ansprüche an die Beschaffenheit der Rohglyzerine sind ganz wesentlich gestiegen; man sieht jetzt bei weitem mehr auf ihre Farbe und ihre sonstige Reinheit. Saponifikatglyzerine mit mehr als 0,5 % Aschengehalt werden beanstândet oder müssen sich einen Preisabzug gefallen lassen (vgl. Seite 259).

Der Haupthandelsplatz für Saponifikat-Rohglyzerin ist Paris, und es hat sich dort zum vollständigen Spekulationsartikel herausgebildet, dessen Preise starken Schwankungen unterworfen sind, wie Abb. 38 zeigt, welche die Glyzerinpreise der Jahre 1903 bis zum Ausbruch des Krieges 1914 nach Pariser Notierungen in graphischer Darstellung gibt. Gehandelt wird das Glyzerin in Paris in Stärke von 28° Bé = 1,24 spez. Gewicht.

Zum Vergleich mit der von uns gegebenen Preisaufstellung mögen einige ältere Zusammenstellungen hier Platz finden. Die älteren, welche die Jahre 1872 bis 1891 umfassen, sind von Maurice Duclos[1]) in Paris, die der Jahre 1895 bis 1902 von Brüder Bak[2]) in Wien angefertigt.

Preise von Saponifikat-Rohglyzerin in Paris in den Jahren 1872 bis 1891.

| Monat | 1872 Fr. | 1873 Fr. | 1874 Fr. | 1875 Fr. | 1876 Fr. | 1877 Fr. | 1878 Fr. | 1879 Fr. | 1880 Fr. | 1881 Fr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Januar . . . | 90,— | 85,— | 50,— | 40,— | 50,— | 85,— | 50,— | 50,— | 70,— | 120,— |
| Februar . . | 100,— | 85,— | 50,— | 45,— | 55,— | 85,— | 50,— | 55,— | 72,50 | 130,— |
| März . . . | 105,— | 77,50 | 45,— | 47,50 | 60,— | 85,— | 50,— | 60,— | 72,50 | 140,— |
| April . . . | 100,— | 75,— | 45,— | 50,— | 70,— | 85,— | 50,— | 60,— | 75,— | 170,— |
| Mai . . . . | 100,— | 75,— | 40,— | 50,— | 70,— | 80,— | 50,— | 60,— | 77,50 | 200,— |
| Juni . . . . | 85,— | 75,— | 35,— | 45,— | 70,— | 80,— | 50,— | 60,— | 82,50 | 210,— |
| Juli . . . . | 85,— | 60,— | 35,50 | 45,— | 70,— | 80,— | 50,— | 55,— | 85,— | 210,— |
| August . . . | 90,— | 50,— | 32,— | 45,— | 70,— | 77,50 | 50,— | 55,— | 90,— | 210,— |
| September . | 90,— | 50,— | 30,— | 45,— | 70,— | 75,— | 50,— | 52,50 | 90,— | 215,— |
| Oktober . . | 90,— | 50,— | 30,— | 45,— | 75,— | 70,— | 50,— | 52,50 | 100,— | 210,— |
| November . | 90,— | 50,— | 35,— | 45,— | 80,— | 67,50 | 50,— | 60,— | 105,— | 205,— |
| Dezember . | 90,— | 50,— | 37,50 | 45,— | 80,— | 65,— | 50,— | 65,— | 115,— | 185,— |
| Jahresmittel | 92,92 | 65,21 | 38,71 | 45,63 | 68,33 | 77,92 | 50,— | 57,08 | 86,25 | 183,75 |

Preise von Saponifikat-Rohglyzerin in Paris in den Jahren 1882 bis 1891.

| Monat | 1882 Fr. | 1883 Fr. | 1884 Fr. | 1885 Fr. | 1886 Fr. | 1887 Fr. | 1888 Fr. | 1889 Fr. | 1890 Fr. | 1891 Fr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Januar . . . | 200,— | 150,— | 105,— | 47,50 | 55,— | 135,— | 115,— | 105,— | 92,12 | 69,16 |
| Februar . . | 190,— | 150,— | 105,— | 45,— | 52,50 | 137,60 | 110,— | 102,50 | 101,37 | 70,62 |
| März . . . | 175,— | 120,— | 100,— | 45,— | 52,50 | 140,— | 105,— | 88,75 | 105,12 | 75,— |
| April . . . | 170,— | 105,— | 95,— | 45,— | 55,— | 125,— | 100,— | 77,50 | 103,53 | 72,50 |
| Mai . . . . | 150,— | 105,— | 85,— | 50,— | 60,— | 120,— | 95,— | 82,50 | 89,37 | 65,62 |
| Juni . . . . | 120,— | 100,— | 75,— | 50,— | 62,50 | 115,— | 75,— | 91,25 | 83,12 | 62,50 |
| Juli . . . . | 120,— | 115,— | 65,— | 55,— | 65,— | 125,— | 80,— | 90,50 | 80,50 | 62,50 |
| August . . | 110,— | 110,— | 50,— | 55,— | 67,50 | 137,60 | 80,— | 85,— | 80,62 | 70,— |
| September . | 110,— | 110,— | 50,— | 57,50 | 77,50 | 130,— | 80,— | 82,50 | 79,37 | 64,— |
| Oktober . . | 110,— | 105,— | 50,— | 57,50 | 97,50 | 125,— | 85,— | 78,60 | 77,50 | 61,25 |
| November . | 180,— | 105,— | 50,— | 60,— | 115,— | 120,— | 90,— | 86,25 | 68,12 | 66,25 |
| Dezember . | 140,— | 105,— | 50,— | 55,— | 125,— | 115,— | 100,— | 101,66 | 65,20 | 58,75 |
| Jahresmittel | 147,91 | 115,— | 73,33 | 51,88 | 73,75 | 127,08 | 92,10 | 89,32 | 85,74 | 66,51 |

[1]) Mangold, Die Stearinindustrie, S. 135.
[2]) Lach, Die Gewinnung und Verarbeitung der Glyzerine, S. 88.

Preise von Saponifikat-Rohglyzerin in Paris in den Jahren 1895 bis 1902.

| Monat | 1895 Fr. | 1896 Fr. | 1897 Fr. | 1898 Fr. | 1899 Fr. | 1900 Fr. | 1901 Fr. | 1902 Fr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Januar . . . | 61,29 | 120,— | 97,50 | 68,75 | 72,50 | 94,50 | 102,50 | 95,25 |
| Februar . . | 60,— | 120,— | 88,75 | 70,— | 76,— | 97,50 | 102,— | 106,50 |
| März . . . | 61,45 | 113,55 | 90,— | 71,50 | 77,50 | 103,75 | 97,50 | 105,— |
| April . . . | 62,25 | 110,75 | 85,— | 70,— | 77,50 | 104,50 | 95,— | 105,— |
| Mai . . . . | 70,08 | 115,— | 80,— | 71,25 | 77,50 | 105,— | 93,75 | 102,50 |
| Juni . . . . | 75,— | 115,— | 69,50 | 79,80 | 77,80 | 107,— | 95,— | 102,50 |
| Juli . . . . | 74,44 | 115,73 | 66,25 | 85,— | 82,25 | 110,— | 96,— | 102,50 |
| August . . . | 69,11 | 117,50 | 65,— | 83,50 | 85,75 | 110,— | 95,— | 100,— |
| September . | 78,33 | 117,50 | 67,25 | 80,— | 93,— | 107,25 | 90,— | 98,— |
| Oktober . . | 87,74 | 115,— | 66,90 | 73,75 | 98,75 | 104,— | 87,— | 98,— |
| November . | 106,65 | 113,80 | 66,25 | 71,50 | 94,35 | 102,50 | 85,— | 102,50 |
| Dezember . | 121,— | 110,50 | 66,25 | 70,— | 92,50 | 101,50 | 89,— | 106,— |
| Jahresmittel | 77,27 | 115,25 | 75,72 | 74,50 | 83,80 | 104,— | 93,96 | 102,— |

Der Preis für Saponifikat-Rohglyzerin, der 1872 auf Fr. 105 gestiegen war, fiel im September und Oktober 1874 bis auf Fr. 30. Es ist dies nach Schrameck[1]) der niedrigste Preis, den das Glyzerin erreicht hat, seitdem es Handelsartikel geworden war. Die Lage besserte sich etwas 1875, indem sich der Preis um Fr. 45 bewegte. Gegen Ende des Jahres 1876 stieg er auf ungefähr Fr. 80, um 1878 wieder auf Fr. 50 zu fallen. 1879 stieg der Preis etwas, und er betrug zu Anfang des Jahres 1880 Fr. 60. Im September 1881 erreichte das Saponifikatglyzerin infolge einer sehr starken Haussespekulation seinen Höhepunkt mit Fr. 215. Die ursprüngliche Veranlassung zur Haussebewegung war der Plan der Erbauung des Panamakanals infolge des weitverbreiteten Irrtums, daß zur Sprengung der Felsen viel Dynamit erforderlich wäre und zu seiner Herstellung viel Glyzerin erzeugt werden müsse. In diese Haussestimmung schlug die Nachricht ein, daß es einem gewissen M. B. (Schrameck gibt den Namen nur mit den Anfangsbuchstaben an, und wir waren auch sonst nicht imstande, ihn zu ermitteln) gelungen sei, das Glyzerin aus den Unterlaugen der Seifenfabriken zu gewinnen. Dies hatte zur Folge, daß die Glyzerinpreise in drei Monaten um Fr. 35 fielen. Als man aber erfahren hatte, daß das gewonnene Unterlaugenglyzerin sehr unrein war, bekam die Spekulation neuen Mut, und im Januar 1882 stieg der Preis für Saponifikatglyzerin um Fr. 15, um im Februar wieder um Fr. 20 zu fallen. Die Baisse verschärfte sich, und im August fiel der Preis auf Fr. 110, um dann im November wieder seinen Höhepunkt mit Fr. 180 zu erreichen. Im Januar 1883 wurde dann aber bekannt, daß es einer Fabrik in England gelungen war, Unterlaugenglyzerin mit 80% Reinglyzerin und 10 bis 11% Salz herzustellen. Damit war der Haussespekulation der

[1]) Schrameck, Courtier assermenté au tribunal de la Seine. La glycerine, Paris 1, Place Boïeldieu.

Boden entzogen, und es kam zu einer Katastrophe, bei der der Preis des Saponifikatglyzerins bis auf Fr. 45 fiel.

Im April 1886 begann wieder eine Haussespekulation. Der Glyzerinpreis, der bei Beginn der Operation Fr. 60 betrug, stieg im Januar und Februar 1887 bis auf Fr. 135. Diese Spekulation brach 1889 elend zusammen, und der Glyzerinpreis fiel bis auf Fr. 82,50. Der Zusammenbruch erfolgte nicht allein durch die Verluste, die bei dem Wiederverkauf der gekauften und eingelagerten Ware eintraten, sondern auch durch die Zahlungsunfähigkeit der Leiter der Operation, deren Geldgeber die einzigen unschuldigen Opfer der Spekulation waren. Das war der letzte bekannt gewordene Versuch, eine größere Spekulation in Glyzerin ins Werk zu setzen. Von da ab ist das Glyzerin zu einem Produkte geworden, dessen Preise sich in erster Linie nach Angebot und Nachfrage richteten.

Gegen Ende des Jahres 1894 machte sich für alle Rohglyzerinsorten eine Abschwächung der Preise bemerkbar; besonders bei Saponifikatglyzerin trat dies in Erscheinung, weniger stark bei Unterlaugenglyzerin.

Im Jahre 1895 fingen die Amerikaner an zu kaufen, da man die Ausführung wichtiger öffentlicher Arbeiten und neue Verwendungsmöglichkeiten für Glyzerin erwartete. Diese Käufe hatten zur Folge, daß die Preise in 9 Monaten von Fr. 60 bis auf Fr. 120 stiegen.

1899 brach der südafrikanische Krieg aus. Dadurch kamen die 6000 t Rohglyzerin, die zur Herstellung von Dynamitglyzerin für den südafrikanischen Konsum jährlich gebraucht waren, auf den Markt, drückten aber verhältnismäßig wenig den Preis, der nur um Fr. 7,50 fiel.

Im Januar 1900 setzte wieder eine starke Nachfrage nach Glyzerin aus den Vereinigten Staaten ein, was eine Preissteigerung auf Fr. 110 bewirkte. Von der zweiten Hälfte des Jahres 1902 beginnt ein allmählicher Abstieg der Glyzerinpreise, hervorgerufen durch die beträchtlich gesteigerte Glyzerinproduktion. Sie war vor allem eine Folge der Einführung des Twitchellverfahrens, das auch mittleren und kleineren Seifenfabriken es ermöglichte, sich auf Fettspaltung einzurichten. Im Jahre 1903 vermehrte sich die Glyzerinproduktion in den Vereinigten Staaten um mehr als das Doppelte. Obwohl der Glyzerinverbrauch sich unausgesetzt steigerte, war diese Steigerung doch nicht groß genug, um die erheblich größeren Mengen, die auf dem Markt erschienen, glatt aufzunehmen. Erst gegen Ende des Jahres 1908 begann wieder ein Aufstieg der Glyzerinpreise, der Ende 1910 und Anfang 1911 seinen Höhepunkt erreichte.

Der Glyzerinhandel zeigt, wie aus unseren Ausführungen hervorgeht, ein äußerst wechselvolles Bild. Der Unterschied zwischen dem niedrigsten Preise, den wir notiert finden, Fr. 30 im Herbst 1874, und dem erreichten höchsten Preise, Fr. 220 im Herbst 1881, beträgt nicht weniger als Fr. 190.

## 6. Britische Standardbestimmungen für Seifenunterlaugen- und Saponifikat-Rohglyzerin.

Nachstehende „Standardbestimmungen" für den Handel mit Rohglyzerin wurden vom „Britischen Exekutiv-Komitee für Rohglyzerin-Analyse" vereinbart und von einer Versammlung von Rohglyzerinfabrikanten, Käufern und Maklern, die in dem Whitehall Room in London am 3. Oktober 1912 stattfand, angenommen:

**Seifenunterlaugen-Rohglyzerin.** Die Analysen müssen der internationalen Standard-Methode (I. S. M. 1911) gemäß ausgeführt werden.

Reinglyzerin. Der Standard ist 80% Reinglyzerin. Alles gelieferte Rohglyzerin, das 81% Reinglyzerin und darüber enthält, muß im Verhältnis des Mehrgehaltes, auf 80proz. Standardbasis berechnet, bezahlt werden. Alles Rohglyzerin, das unter 80%, aber 78% oder mehr enthält, unterliegt einem Abzug, der $1^1/_2$ mal den Wert des Mindergehaltes, auf der 80proz. Preisbasis berechnet, beträgt. Wenn die Untersuchung weniger als 78% ergibt, ist der Käufer berechtigt, die Ware zurückzuweisen. Es folgt daraus, daß alle zu entrichtenden Vergütungen auf dem Einheitspreis des Reinglyzerins fußen müssen, d. h. 1% Überschuß über den Reinglyzerin-Standardgehalt von 80% wird $^1/_{80}$ mehr, und 1% Defizit des Reinglyzerin-Standardgehalts wird $\frac{1 \cdot 5}{80}$ weniger als den Kontraktpreis ausmachen.

Beispiele: Lit. $X$ = berichtigter Preis,
$Y$ = Reinglyzeringehalt lt. Analyse (I. S. M.) z. B. 81,20%,
$Z$ = Kontraktpreis, z. B. Fr. 1500 für 1000 kg,
$S$ = Reinglyzeringehalt, Stand = 80%.

Somit ist $X = \frac{Z \times Y}{S}$ und daher $X = \frac{1500 \times 81{,}2}{80}$ = Fr. 1522,50 für 1000 kg,

oder, wenn $Y = 78{,}8\%$ ist, so ist

$80 - 78{,}8 = 1{,}20$, die Differenz also $1{,}20 \times 1^1/_2 = 1{,}80$
und $80 - 1{,}80 = 78{,}2$,

daher $X = \frac{1500 \times 78{,}2}{80}$ = Fr. 1466,25 für 1000 kg.

Asche. Der Standard ist 10%. Wenn der Aschengehalt 10%, aber nicht 10,5% übersteigt, wird ein Abzug in Prozenten für den Überschuß über 10%, auf den Kontraktpreis berechnet, gemacht und, wenn er 10,5% übersteigt, ein weiterer Abzug in Prozenten, der dem doppelten Betrag des Überschusses über 10,5 gleichkommt. Wenn der Gehalt an Asche 11% übersteigt, ist der Käufer berechtigt, die Ware zurückzuweisen. Daraus folgt, daß, wenn der Aschen-

gehalt laut Analyse (I. S. M.) nicht 10,5 % übersteigt, der Mehrbetrag des Standards (10 %) prozentweise auf den Kontraktpreis berechnet wird. In derselben Weise wird aller Überschuß über 10,5 %, mit 2 multipliziert, berechnet und dem Ergebnisse des Abzugs für Überschuß bis zu 10,5 % zugezählt.

Beispiele: Lit. $D$ = Abzug vom Kontraktpreis für Überschuß des Standard (10 %),
$Z$ = Kontraktpreis, z. B. Fr. 1500 für 1000 kg,
$e$ = Überschuß an Asche bis zu 10,5 %,
$e^1$ — Überschuß an Asche über 10,5 %,

dann ist $D = \frac{Z \times e}{100} + \frac{Z \times 2e^1}{100}$, daher, wenn der Aschegehalt 10,4 % ist, $D = \frac{1500 \times 0{,}4}{100} =$ Fr. 6 für 1000 kg, und wenn er 10,8 % ist,

$$D = \frac{1500 \times 0{,}5}{100} + \frac{1500 \times 0{,}3 \times 2}{100} = \text{Fr. } 16{,}50 \text{ für } 1000 \text{ kg.}$$

Organischer Rückstand. Der Standard ist 3 %. Für Überschuß über 3 % wird ein Abzug in Prozenten gemacht, der dreimal dem Wert des Überschusses über 3 %, auf den Kontraktpreis berechnet, gleichkommt. Alle Ware, die über 3,75 % aufweist, kann vom Käufer zurückgewiesen werden. Daraus folgt, daß, wenn der organische Rückstand laut Analyse (I. S. M.) 3 % übersteigt, dieser Überschuß über den Standard mit 3 multipliziert und prozentweise auf den Kontraktpreis berechnet wird.

Beispiele: Lit. $D$ = Abzug für Mehrgehalt über den Standard (3 %),
$Z$ = Kontraktpreis, z. B. Fr. 1500 für 1000 kg,
$e$ = Mehrgehalt des organischen Rückstands über Standard (3 %),

dann ist, wenn die Analyse 3,25 % organischen Rückstand ergibt,

$$D = \frac{1500 \times 0{,}25 \times 3}{100} = \text{Fr. } 11{,}25 \text{ für } 1000 \text{ kg.}$$

**Saponifikat-Rohglyzerin.** Dieses wird auch nach der internationalen Standardmethode gehandelt, wobei folgende Vorschriften gelten:

Reinglyzerin. Der Standard ist 88 %. Alles gelieferte Rohglyzerin, das 89 % Reinglyzerin und darüber ergibt, muß im Verhältnis des Mehrgehaltes auf der 88 proz. Standardbasis bezahlt werden. Jedes Rohglyzerin, das unter 88 %, aber 86 % oder mehr ergibt, unterliegt einem Abzug, der $1^1/_2$ mal den Wert des Mindergehaltes, auf der 88 proz. Preisbasis berechnet, beträgt. Wenn die Untersuchung weniger als 86 % ergibt, ist der Käufer berechtigt, die Ware zurückzuweisen. Daraus folgt, daß alle zu entrichtenden Vergütungen auf den Einheitspreis des Reinglyzerins führen müssen,

d. h. 1 % Überschuß über den Reinglyzerin-Standardgehalt von 88 % wird $^1/_{88}$ mehr und 1 % Defizit wird $\frac{1 \cdot 5}{88}$ weniger auf den Kontraktpreis ausmachen.

Asche. Der Standard ist 0,5 %. Wenn der Aschengehalt 0,5 % übersteigt, wird ein Abzug in Prozenten im Betrage des doppelten Wertes des Überschusses über 0,5 %, auf den Kontraktpreis berechnet, gemacht. Wenn der Überschuß an Asche 2 % übersteigt, ist der Käufer berechtigt, die Ware zurückzuweisen.

Beispiel: Lit. $D$ = Abzug vom Kontraktpreis für Überschuß des Standard (0,5 %),
$Z$ = Kontraktpreis, z. B. Fr. 1700 für 1000 kg,
$e$ = Überschuß an Asche über Standard (0,5 %),

dann ist $D = \frac{Z \times 2\,e}{100}$. Wenn die Analyse z. B. 1,2 % Asche ergibt,

so ist $$D = \frac{1700 \times 0{,}7 \times 2}{100} = \text{Fr. } 23{,}80 \text{ für } 1000 \text{ kg.}$$

Organischer Rückstand. Der Standard ist 1 %. Es wird ein prozentweiser Abzug gemacht, der dem doppelten Wert des Überschusses über den Standard von 1 %, auf den Kontraktpreis berechnet, gleichkommt. Alle Ware, die über 2 % aufweist, kann vom Käufer zurückgewiesen werden.

# II. Die Veredlung der Rohglyzerine.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Rohglyzerin ist mehr oder weniger gefärbt und enthält, je nach seiner Abstammung, größere oder geringere Mengen fremder Bestandteile, teils organischer, teils unorganischer Natur. Zur Reinigung schlägt man zwei Wege ein, entweder behandelt man die Rohglyzerine mit Knochenkohle bzw. einem andern geeigneten Entfärbungsmittel oder unterwirft sie der Destillation. Das nach dem ersten Verfahren gereinigte Glyzerin wird als raffiniertes oder neuerdings auch als industrielles Glyzerin gehandelt, während das nach dem zweiten Verfahren gereinigte als destilliertes bezeichnet wird. Das erste Verfahren hat nicht mehr die Bedeutung, die es früher hatte, seitdem die Destillation sich mehr und mehr ausgebreitet hat; doch werden noch immer nicht unbedeutende Mengen raffiniertes Glyzerin hergestellt, da das Verfahren einfacher ist und sich auch billiger stellt als die Destillation und für manche Zwecke das raffinierte Glyzerin vollkommen genügt. Dabei sind die Glyzerinverluste beim Raffinationsprozeß so gering, daß man sie bei guter Arbeit gleich Null setzen kann. Bezweckt wird mit der Raffination ein Aufhellen der Farbe und meist auch eine Entfernung des Kalkes und der Kalksalze.

## A. Glyzerinraffination.

Von einem raffinierten Glyzerin kann man verlangen, daß die Asche nicht 0,4 % und der organische Rückstand nicht 1 % übersteigt. Im Glyzerinhandel trifft man oft nur geschönte Glyzerine, die als raffiniert bezeichnet werden, dabei reicher an Asche und organischem Rückstand sind als schlechte Saponifikat-Rohglyzerine, ja selbst als Unterlaugen-Rohglyzerine. Wird doch oft genug empfohlen, Destillationsrückstände zu klären und diese als raffinierte Ware zu verkaufen. Gegen die Verwertung solcher Rückstände ist an und für sich, wenn überhaupt noch Glyzerin darin vertreten ist, nichts einzuwenden; aber man darf sie nicht als raffiniertes Glyzerin in den Verkehr bringen.

Nicht jedes Rohglyzerin ist zur Herstellung von raffiniertem Glyzerin geeignet. Wenn auch die Ausfällung der Kalksalze und mit diesen auch der Magnesia- und Eisensalze keine Schwierigkeit bietet, so widersetzen sich doch Sorten wie Azidifikations- und Unterlaugen-Rohglyzerine der Bleichung gar sehr. Sollten sich unter diesen doch einige finden, die sich dazu verwenden lassen, so kann das nur unter Aufwand größerer Raffinationskosten geschehen. Nähern sich letztere den Destillationsspesen, dann tritt die Destillation an Stelle einer Raffination. Für gewöhnlich eignen sich Autoklaven-Rohglyzerine am besten zu letzterer.

Diese Gattungen von Glyzerinen finden meist, wie schon ihr Name sagt, in der Industrie Verwendung, wie zur Herstellung von Hektographenmassen, Tinten, Gasuhrfüllungen, in der Woll- und Lederindustrie usf. Sie enthalten Natronsalze neben einem größeren organischen Rückstand; beides schließt ihre Verwendung in der Arzneikunde, im Lebensmittelfache und in der Dynamitfabrikation aus.

Von den im Rohglyzerin gelösten Salzen können natürlich durch die Raffinerie Natronsalze nicht erfaßt werden, wohl aber Kalk-, Magnesia-, Zink- und Eisensalze. Zur Ausfällung wird Rohglyzerin stark verdünnt, etwa auf das Dreifache der Menge, da ja hochprozentiges Glyzerin gewisse Salze, wie Kupfer- oder Eisensalze, in der Ausfällung hemmt. In dieser Verdünnung filtert und bleicht es auch besser. Die Ausfällung obiger Salze erfolgt mit Sodalösung oder oxalsaurem Natrium oder oxalsaurem Ammonium bei Kochhitze der Glyzerinlösung. Eine daranschließende Filterung trennt die unlöslich gewordenen Salze vom Glyzerin. Die Farbe der Lösung ist meist noch so, wie sie vor der Fällung gewesen ist.

### 1. Raffination über Knochenkohle.

Ursprünglich hat man die Reinigung in der Weise zu bewirken gesucht, daß man in das Rohglyzerin Knochenkohle in Pulverform einrührte und das so behandelte danach filtrierte, hat sich dann aber bald überzeugt, daß der Effekt ein sehr mäßiger war. Man nahm

sich dann die Knochenkohlenfilter zum Muster, wie sie in der Zuckerfabrikation üblich waren, und hat nun für Glyzerin anfänglich nicht Zylinder aus Schmiedeeisen, sondern solche aus Zinkblech verwendet, wozu wohl weniger ihre einfache und billige Herstellung als die Furcht vor der Berührung des Glyzerins mit Eisen bzw. die Sorge, daß das Glyzerin Eisen aufnehmen könnte, Veranlassung war. Innen hatten diese Zinkzylinder Dampfschlangen. Jetzt verwendet man allgemein schmiedeeiserne Zylinder, wie sie in Abb. 39 abgebildet sind. Sie haben ein Mannloch zum Ausbringen der Knochenkohle und sind mit Dampfschlange für indirekten Dampf versehen. Zum Entfärben benutzt man Knochenkohle in Körnung ungefähr in der Größe einer Erbse.



Abb. 39. Raffinationsbatterie.

Das Rohglyzerin wird, bevor es auf die Filter kommt, auf 16° Bé verdünnt, da sich stärkere Glyzerine im allgemeinen nicht vollkommen entfärben lassen und im Hochbehälter mit indirektem Dampf auf 80 bis 100° C erwärmt. Auf einem Zylinder kann man das Glyzerin nicht vollständig entfärben; es bilden vielmehr 3 bis 4 Zylinder eine Batterie, die das Glyzerin zu passieren hat, und zwar nach dem

Prinzip des Gegenstromes. Das frische Glyzerin kommt auf den Zylinder, der am längsten im Gebrauch und daher am wenigstens wirksam ist, und schließlich auf das Filter, welches die am wenigsten gebrauchte oder frische Kohle enthält. Das Glyzerin durchfließt die Batterie in ca. 24 Stunden. Manches Rohglyzerin entfärbt sich sehr schnell, während bei anderen längere Zeit erforderlich ist. I[a] raffiniertes Glyzerin kann man nur aus gutem Saponifikat herstellen; Azidifikationsglyzerin ist nur zu II[a] raffiniert brauchbar und Unterlaugenglyzerine lassen sich nur durch Destillation raffinieren, wie schon früher hervorgehoben wurde.

Die Füllung der Zylinder mit Glyzerin und dessen Beförderung aus einem Zylinder in den andern erfolgt in verschiedener Weise. Heute erfolgt das Füllen der Zylinder entweder durch Druckpumpen oder durch Preßluft oder durch ein höher stehendes Reservoir, von dem aus das Glyzerin einläuft, wie es die Anlage Abb. 39 zeigt. Hat das Glyzerin die ganze Anlage durchzogen, so wird die jetzt gut entfärbte Glyzerinlösung gefiltert und im Vakuum auf 28° Bé eingedickt. Unter Anwendung einer kleinen Menge Blutkohle oder aktiven Kohle, einer Nachbleichung, kann es weiße Farbe bekommen und als „I[a] raffiniertes Glyzerin“ mit Spuren von Kalksalzen in den Handel gebracht werden, wogegen nicht weiß zu bekommendes Raffinat als „II[a] raffiniertes Glyzerin“ oder als gelblich raffiniertes angesprochen bzw. bezeichnet wird.

Da die Entfernung der Kalksalze aus dem Glyzerin durch Spodium nicht quantitativ ist, so greift man vor der Eindickung oft noch zu einer Kalkfällung an dem bereits entfärbten Glyzerin.

Die Wirkung der Knochenkohle ist eine doppefte. In erster Linie wirkt dieselbe entfärbend; aber wie sie die Zuckersäfte nicht nur entfärbt, sondern zum Teil auch von Salzen, namentlich von Kalksalzen befreit, so wirkt sie auch auf die Rohglyzerinlösungen. Die entfärbende Kraft ist eine Flächenanziehung und beruht in erster Linie auf dem Kohlenstoffgehalt.

Die Knochenkohle verliert mit der Zeit ihr Entfärbungsvermögen und muß durch frische Kohle ersetzt werden: Vor ihrer Entfernung aus den Filtern muß ihr das darin noch enthaltene Glyzerin durch Waschen mit Wasser unter Anwärmen entzogen werden. Man gibt so lange frisches Wasser bis dieses nicht mehr süß schmeckt. Die Waschwässer dienen zum Verdünnen des zu raffinierenden Rohglyzerins.

## Die Wiederbelebung der Knochenkohle.

Die nicht mehr wirksame Knochenkohle muß, um sie wieder verwenden zu können, wieder belebt werden. Die Wiederbelebung erfolgt durch Ansäuerung mit entsprechend verdünnter Salzsäure, Gärung, Auswaschen, Trocknen und Glühen. Statt der Gärung ist eine Behandlung mit Natronlauge empfohlen und in Anwendung gekommen. Die wieder zu belebende Kohle wird zunächst mit der

Salzsäure und danach mit Wasser gewaschen und hierauf unter Zusatz von Natronlauge gekocht. Dann wird sie so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert, sohin getrocknet und schließlich in Öfen, wie sie in den Knochenkohlen- und Zuckerfabriken gebräuchlich sind, unter Luftabschluß geglüht. Die wiederbelebte Knochenkohle ist ebenso gut und wirksam wie frische.

Wenn die Knochenkohle durch Gärung wieder belebt werden soll, wird zweckmäßig wie folgt verfahren: Man entleert die Kohle aus dem Filter in nicht zu große (2 bis 4 Ztr. Kohle fassende) mit Holz verkleidete Steingut-Kästen von bekanntem Inhalt, die dazu dienen, die Kohle mit Hilfe einer Bahn in den Gärraum zu schaffen. In diesen Kasten wird aus einem höher stehenden Behälter mittels eines Gummischlauchs diejenige Menge verdünnter Salzsäure zugelassen, die für die im Kasten enthaltene Kohlenmenge paßt und die man durch richtige Mischung mit Wasser im Säurebehälter so vorrichtet, daß die Arbeiter durch bloßes Anfüllen des Kastens das Volumen treffen. Die mit Säure übergossene Kohle wird in den Gärraum gebracht und mit der Säure in die Gärgrube geschüttet.

Man nimmt von der Salzsäure gewöhnlich 1 bis $1^1/_2{}^0/_0$ vom Gewicht der trocknen Kohle und so viel Wasser, daß die verdünnte Säure nicht mehr als $1^0/_0$ reine Säure enthält.

Die organischen Substanzen in der gebrauchten Kohle könnten durch bloßes Glühen zerstört werden; da man dies jedoch mit Rücksicht auf den Kohlenstoff der Kohle unter vollständigem Luftabschluß bewerkstelligen müßte, so würden sich die Poren der Knochenkohle sehr bald mit den Zersetzungsprodukten füllen und die Kohle ihr Absorptionsvermögen einbüßen. Die organischen Verunreinigungen sind daher nur so zu entfernen, daß man sie auflöst oder in gasförmige Produkte überführt. Dies wird erreicht, indem man sie einem Gärungsprozeß unterwirft. Läßt man gebrauchte Knochenkohle im warmen Wasser liegen, so tritt sehr bald eine fäulnisartige Zersetzung der aufgenommenen organischen Stoffe, namentlich der stickstoffhaltigen, ein, die sich durch Auftreten übelriechender Gase bemerkbar macht, während zugleich Säure- und Schimmelbildung eintritt und organische Stoffe in das Wasser übergehen. Wärme beschleunigt diesen Prozeß, der als beendet anzusehen ist, wenn keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Ähnliches geschieht, wenn man die feuchte, aber nicht von Wasser bedeckte Kohle in Haufen liegen läßt. Es stellt sich sehr bald eine Gärung ein, und es findet eine Zersetzung der organischen Stoffe statt. Die dabei auftretende Wärmeentwicklung kann sich, wenn der Haufen groß ist, bis zu nachteiliger Erhitzung steigern. Die entweichenden Gase sind hierbei weniger übelriechend, und der Prozeß schließt erst nach längerer Zeit ab. Man nennt die erste Art dieser Zersetzung die nasse, die zweite die trockne Gärung; sie finden beide Anwendung.

Bei der nassen Gärung setzt man die Säure gewöhnlich in den Gärbottichen oder Gruben selbst zu; bei der trocknen Gärung da-

gegen, bei der die Kohle offen liegen bleibt, kommt diese erst in einen besonderen Säurebottich, in dem sie 6 bis 8 Stunden mit der Säure in Berührung bleibt, wonach man das Säurewasser abläßt und dann die Kohle unmittelbar in den Gärraum bringt. In beiden Fällen ist es gut, einige Stunden nach dem Zusatz der Säure diese von der Kohle abzuziehen und dann nochmals auf die Kohle auffließen zu lassen, wodurch die Ungleichmäßigkeit der Einwirkung etwas ausgeglichen wird.

Bei der nassen Gärung bleibt das Säurewasser auf der Kohle stehen, während sich die Gärung durch erst steigende, dann nachlassende Gasentwicklung kenntlich macht. Nach 6 bis 7 Tagen ist sie als beendigt anzusehen. Man tut dann gut, das faulige Wasser abzulassen und durch reines warmes Wasser zu ersetzen, wofür die Behälter zweckmäßig so einzurichten sind, daß das frische Wasser von unten eindringt und das unreine oben abfließt. Hierfür sind allerdings Leitungen erforderlich, die nicht überall leicht anzubringen sind. — Die nasse Gärung ist in kürzerer Zeit beendigt als die trockene, gestattet auch im Notfall eine Abkürzung des angegebenen Zeitraums, weshalb man sie meist der trockenen Gärung vorzieht.

Die Gärgefäße werden am besten aus Holz oder auch nur aus gutem Zementmauerwerk hergestellt. Man bringt sie aber zweckmäßig nicht in die Erde, sondern errichtet sie in ihrer ganzen Höhe über dem Fußboden, damit man den flüssigen Inhalt ablassen kann und nicht genötigt ist, ihn durch Auspumpen fortzuschaffen. Zu beachten ist, daß es für den Betrieb sehr vorteilhaft ist, wenn die Gärbehälter in einem einfachen Verhältnis zum Inhalt der Filter und zum täglichen Betrieb stehen, so daß sie stets einer bestimmten Arbeitszeit entsprechen.

Bei der trocknen Gärung wird die gesäuerte Kohle nach dem Abfluß des Säurewassers auf dem mit Platten belegten Boden des Gärraums in Haufen von nicht über 0,6 bis 0,7 $m^3$ ausgebreitet. Der Gärraum für diese Art der Kohlebehandlung muß erwärmt und gut gelüftet werden können. Die Gärung tritt nur ein, wenn eine warme Anfangstemperatur vorhanden ist, macht dann aber die Temperatur der mit einer weißen Ausblühung sich bedeckenden Kohle rasch steigen. Diese muß durch Luftzug, nötigenfalls durch Begießen der Kohle mit Wasser oder Ausbreiten der Haufen so reguliert werden, daß sie sich nicht über 60 bis 70$^0$ C erhebt. Man soll die Kohle nicht eher fortnehmen, bevor nicht ein deutliches Sinken der Temperatur das Nachlassen des Gärungsprozesses sicher anzeigt.

Die trockne Gärung ist nur wenig verbreitet. Sie fordert zu ihrer Vollendung mindestens 10 Tage, zuweilen, wenn der Raum zu kalt ist, noch mehr, und eine frühere Unterbrechung ist von Nachteil.

Nach der Gärung muß die Kohle mit Wasser gewaschen oder, noch besser, damit ausgekocht werden. Das Waschen wurde anfangs durch Handarbeit bewirkt. Die einfachste Kohlenwäsche erfolgt in einem offenen Trog; doch hat man auch kompliziertere Waschmaschinen. Für jede Wäsche gilt die Regel, daß der Erfolg um so

sicherer ist, je reichlicher, je heißer und je reiner das zum Waschen verwendete Wasser ist.

Nach dem Waschen muß die Kohle noch getrocknet und geglüht werden. An Stelle des Trocknens tritt oft eine Dämpfung der Kohle, wodurch der größte Teil des Wassers beseitigt wird, ohne, wie beim direkten Trocknen, einen Rückstand darin zu hinterlassen. Das Dämpfen geschieht in eisernen, mit zwei Mannlöchern, Dampfleitung und Lufthahn versehenen Zylindern, nach Art der Kohlenfilter, nur von geringerer Größe. Nachdem der Zylinder gefüllt und geschlossen ist, läßt man den Dampf oben eintreten. Er verdrängt das Wasser, das unten frei abfließt. Wenn kein Wasser mehr, sondern Dampf austritt, ist die Arbeit beendet.

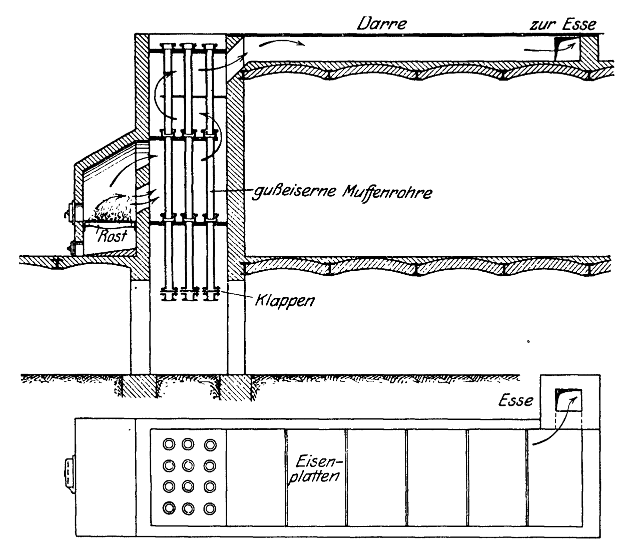



Abb. 40. Spodiumglühofen.

Um die gewaschene und gedämpfte Kohle vollends zu trocknen und solche organische Stoffe, die den bisherigen Einwirkungen widerstanden haben, namentlich Farbstoffe, zu zerstören, wird sie schließlich noch bei Luftabschluß geglüht. Es erfolgt dies in besonders konstruierten Öfen.

Ein solcher Ofen (Abb. 40) besitzt eine größere Anzahl von Rohren, deren jedes aus drei Teilen besteht, die luftdicht miteinander verbunden sind. Mit ihrem mittleren Drittel hängen sie im Feuer. Ofenabgase bestreichen das obere Drittel. Das letzte untere Drittel hängt frei, wird also von der Luft bestrichen und besitzt am Ende eine drehbare Verschlußklappe. Daraus ergibt sich ein ununterbrochenes Arbeiten. Feuchte Knochenkohle wird vorgewärmt und entwässert im oberen Teile der Rohre; geglüht wird dieselbe Menge im mittleren Teile und gekühlt im Luftbade im untersten Drittel. Läßt man innerhalb bestimmter Zeiten aus jedem Glührohre nur ein Drittel

der Gesamtfüllung Spodium durch die Klappe fließen, so wird die gleiche Menge Spodium der Reihe nach gleichlang vorgetrocknet, geglüht und gekühlt.

Die Darre unterstützt die Entwässerung wesentlich, da sie ja von den Feuerabgasen, bevor diese noch in den Fuchs eintreten, geheizt wird.

## 2. Vereinfachtes Raffinationsverfahren.

Ein großer Übelstand des beschriebenen Raffinationsverfahrens ist weniger der Verbrauch als die große Bewegung der Knochenkohle. Wenn man auch imstande ist, sie durch Wiederbelebung wieder gebrauchsfähig zu machen, so sind doch damit nicht nur eine umständliche Arbeit und Kosten, sondern auch Verluste an Kohle verknüpft. Auch ist ja der Raffinationsprozeß selbst ein ziemlich umständlicher und zeitraubender. Erheblich einfacher ist das folgende Verfahren, wonach das Rohglyzerin in einem geeigneten Gefäß, am besten in einem Duplikator, in dem ein Rührwerk eingebaut ist, durch indirekten Dampf auf 80 bis 100° C erwärmt und dann Entfärbungspulver eingerührt wird. Als solches dienen die Rückstände von der Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes, die im Handel als „Cyanschwarz" oder auch als „Blutlaugensalzrückstände" bezeichnet werden. Es sind dazu aber nur die schwarzen Qualitäten mit Vorteil anzuwenden. Es ist zweckmäßig, das Entfärbungspulver vorher mit Salzsäure auszukochen und darauf gründlich auszuwaschen und zu trocknen, wodurch die entfärbende Kraft des Pulvers außerordentlich gesteigert wird. Noch wirksamer ist die mit Säure extrahierte Blutkohle. In neuerer Zeit wird für diese Art Bleiche sogenannte „aktive Kohle", die unter verschiedenen Marken, wie Norit, Carbo vegetabilis, Eponit, Carbovent usw., in den Handel kommt, dazu benützt, doch sind diese Bleichmittel für diesen Zweck noch sehr teuer.

Versuche, Glyzerin mit Fullererde oder Magnesiumhydrosilikat zu entfärben, haben nicht zum Ziele geführt, da der Aschengehalt wesentlich erhöht wird. Man trägt das Entfärbungspulver in kleinen Partien in das auf 80 bis 100° erwärmte Glyzerin ein, wobei man das Rührwerk (Abb. 41) kräftig arbeiten läßt. Die Menge Entfärbungspulver, die zur vollständigen Entfärbung des Glyzerins erforderlich ist, schwankt, je nach dessen Beschaffenheit, zwischen 1 und 10%. Die Dauer des Verfahrens beträgt, je nach der in Arbeit befindlichen Menge und Qualität des Rohglyzerins, 1 bis 3 Stunden. Nach beendigter Operation wird das Glyzerin filtriert, indem man es mit Hilfe einer Pumpe durch eine Filterpresse treibt, in die man dichte Baumwolltücher als filtrierendes Material bringt. In manchen Fabriken legt man außer den Baumwolltüchern auch ein Filterpapier in der Filterpresse ein, um auf diese Weise eine möglichst gründliche Filtration zu erzielen. Es ist zweckmäßig, die Filterpressenkonstruktion mit heizbaren Platten zu verwenden. In manchen Betrieben wird die Filterpresse durch eine Filtration über Papier in sogenannten Filtertischen ersetzt, doch ist diese Arbeitsmethode weitaus zeitraubender und kostspieliger.

Nicht jedes Rohglyzerin läßt sich auf diese Weise auf industrielles Glyzerin verarbeiten. Ausgenommen sind, wie bereits erwähnt, Unterlaugenglyzerine, Azidifikationsglyzerine und solche Saponifikatglyzerine, bei deren Herstellung viel Knochenfett oder andere dunkle Fette verarbeitet wurden. Besonders störend wirkt bei Saponifikatglyzerin ein größerer Gehalt an Leim. Es ist daher angezeigt, bevor man Saponifikatglyzerin auf industrielles Glyzerin verarbeitet, durch einen kleinen Versuch im Laboratorium die Eignung der Rohglyzerine zu erproben.

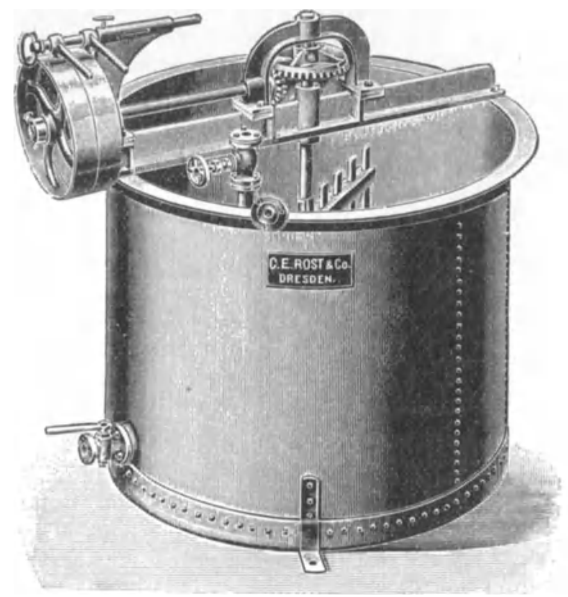



Abb. 41. Bleichrührwerk.

Das aus der Filterpresse abfließende klare Filtrat ist, je nach der Menge des angewendeten Bleichpulvers oder der Güte des Ausgangsrohglyzerins, weiß bis gelblich, ist aber noch eine ungefähr 30proz. Glyzerinlösung, die im gewöhnlichen Vakuumverdampfer auf 28° Bé zu einer handelsüblichen Dichte eingedickt werden muß, wobei die Farbstärke mit der Dichte zunimmt. Es wird daher oft die Bleichung des entkalkten Rohglyzerinwassers erst nach dessen Verdampfung, also bei 28° Bé anempfohlen, da auf diese Weise die gewünschte Bleichwirkung besser zu übersehen ist.

Es fragt sich nunmehr: ist das nach dem vereinfachten Verfahren gewonnene Glyzerin gleichwertig dem in den Kohlenfiltern erzeugten? Heller[1]) hat sich entschieden dagegen ausgesprochen und Landsberger[2]) schreibt: „Bei den meisten Glyzerinen wirkt die Raffination mit Entfärbungspulvern in Rührapparaten weniger gut

[1]) Seifenfabrikant 1910, S. 29.
[2]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3, S. 104.

als die systematische Raffination in Kolonnen." Wir bemerken hierzu, daß die einfache Bleiche gelöste organische Beimengungen unberührt läßt, Knochenkohle doch einen Teil davon zurück hält.

### 3. Handelssorten der Raffinate.

Von raffinierten oder, wie sie in neuerer Zeit auch genannt werden, industriellen Glyzerinen hat man drei Qualitäten: Ia raffiniertes (Glycerinum purum album), das vollkommen farblos sein muß, IIa raffiniertes mit gelblichem Stich und IIIa raffiniertes von gelber Farbe. Sie sind allgemein weder vollständig geruchlos noch frei von Salzen und anderen Verunreinigungen. Die Ia und IIa Qualität werden hauptsächlich in Stärke von 24° Bé = 1,19 spez. Gew. und 28 Bé = 1,23 spez. Gew. gehandelt; die IIIa Qualität, die besonders zum Füllen von Gasuhren Verwendung findet, in Stärke von 16 bis 18° Bé = 1,12 bis 1,13 spez. Gew., aber auch in Stärke von 24° Bé, in welcher Konzentration sie wohl besonders in der Textilindustrie verwendet wird. Die IIIa Qualität ist gewöhnlich nichts weiter als ein gutes helles Rohglyzerin.

## B. Die Glyzerindestillation.

### 1. Die Destillation unter atmosphärischem Druck.

Als Deite im Herbst 1865 sich bemühte, Glyzerin durch Destillation chemisch rein herzustellen, ging er von seiner Kenntnis der Fettsäuredestillation aus und kopierte sie anfänglich unter Berücksichtigung der größeren Flüchtigkeit des Glyzerins. Die Destillierblase mit dem Glyzerin wurde zunächst auf freiem Feuer erhitzt und mit der Einleitung von überhitztem Dampf begonnen, nachdem die Temperatur auf ca. 100° C gestiegen war. Die Heizung der Blase wurde auch dann noch fortgesetzt und blieb während der ganzen Dauer der Destillation im Gang. Das Resultat befriedigte in keiner Weise und ermutigte wenig zu weiteren Versuchen; sie wurden aber fortgesetzt und in der verschiedensten Weise abgeändert, bis ein einigermaßen befriedigendes Resultat erzielt war. Gelernt hatte Deite bei diesen Versuchen, daß man das Glyzerin zur Destillation nicht auf freiem Feuer erhitzen darf, weder vor Einleitung des Dampfes, noch während der Destillation, da es sonst einen eigentümlich scharfen Geruch[1]) und Geschmack annimmt, ein

[1]) Anfang der 70er Jahre brachte die Firma A. Motard & Co. in Berlin ein destilliertes Glyzerin heraus, das äußerlich tadellos war; aber es hatte den eigentümlich scharfen Geruch und Geschmack. Man scheint sogar damals teilweise der Ansicht gewesen zu sein, daß sich dieser Übelstand nicht vermeiden lasse. Deite schließt dies daraus, daß Kraut in seinem Bericht über die Wiener Ausstellung von 1873 die Kristallisation zur Beseitigung des dem destillierten Glyzerin anhaftenden scharfen Geruchs und Geschmacks empfiehlt.

Übelstand, der sich auch nicht beseitigen läßt, außer man destilliert. das Glyzerin nochmals, oder destilliert, ohne dabei auf freiem Feuer zu erhitzen.

Als Deite im Frühjahr 1866 nach Potsdam kam, um die Leitung der Stearinfabrik zu übernehmen und die Glyzerindestillation zur Ausführung zu bringen, fand er dort eine aufgestellte Blase zur Glyzerindestillation vor, da der Inhaber der Fabrik sich bereits selbst vergeblich bemüht hatte, Glyzerin zu destillieren. Die Anlage war vollständig der Fettsäuredestillation nachgebildet, nur kleiner, und mit dem Unterschiede, daß für die Destillation der Fettsäuren gußeiserne Blasen dienten, für die Glyzerindestillation dagegen eine kupferne hergestellt war. Die Form war die, wie sie damals in der Fettsäuredestillation sehr gebräuchlich gewesen. Blase und Überhitzungsschlange befanden sich in demselben Ofen, oben die Blase, darunter die Überhitzungschlange und unter dieser die Feuerung. Letztere umspülte die Heizschlange, und von da gingen die Heizgase durch Züge unter der Blase durch und dann um diese herum, um von da in den Schornstein zu entweichen; die Züge konnten aber durch Schieber abgeschlossen werden, so daß die Heizgase von der Überhitzungsschlange aus auch direkt in den Schornstein geleitet werden konnten. Die Blase war mit Manometer und Thermometer ausgerüstet; im Innern befand sich ein kupferner Dampfverteiler.

Die Überhitzungsschlange bestand aus 77 cm langen gußeisernen Rohren von 5 cm lichter Weite, die an beiden Enden Flanschen hatten und durch Bogenstücke dampfdicht miteinander verbunden wurden. Um die dampfdichte Verbindung herzustellen, wurden in die Rohre 5 cm lange, genau passende Enden von Kupferrohr halb hineingeschlagen und über das herausstehende Ende dieser Kupfermuffen von je zwei nebeneinanderliegenden Muffen je ein Bogen geschoben, Bogen und Rohre miteinander verschraubt und schließlich mit Eisenkitt verdichtet. Der Eisenkitt wurde hergestellt, indem ca. 30 Teile Eisenfeilspäne, 1 Teil Salmiak und 1 Teil Schwefel mit verdünntem Essig zu einem steifen Brei angerührt wurden.

Die Überhitzungsschlange ruhte mit ihren Flanschen auf Mauerwerk. Die Rohre waren also da, wo sie am meisten dem Feuer ausgesetzt waren, nicht unterstützt, was Durchbiegen und schließlich Undichtwerden an den Zusammenschraubungen zur Folge hatte. Es veranlaßte dies Deite, die Feuerung in der Weise zu ändern, daß unter der Schlange ein durchbrochenes Gewölbe angebracht wurde, auf der sie ruhte. Ein Übelstand ließ sich nicht beseitigen, wenigstens nicht, ohne die vorhandenen Rohre zu verwerfen, nämlich der, daß die Schlange ganz im Mauerwerk lag, so daß etwa eintretende Undichtheiten nicht gesehen werden konnten.

Bevor der Dampf in die Überhitzungsschlange eintrat, passierte er den sog. „Wasserkasten“, um das Kondensationswasser abzusetzen.

Statt der heute allgemein üblichen Kondenswassertöpfe waren früher viereckige Kasten aus Gußeisen allgemein gebräuchlich.

Versuche, die Destillationsanlage so zu benützen, wie sie da stand, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Trotzdem die unter der Blase befindlichen und um sie herumlaufenden Züge vollständig geschlossen waren, erreichte die Temperatur der Blase einen Grad, daß das destillierte Glyzerin sowohl nicht unbedeutend gefärbt war, wie auch den eigentümlich scharfen Geruch hatte. Erst nachdem alle mit der Destillierblase in Verbindung stehenden Züge fest vermauert waren, wurden befriedigende Resultate erzielt.

Als Vorlagen benutzte Deite kupferne Zylinder, in gleicher Weise angeordnet, wie die Heckmannsche Destillationsanlage Abb. 42 zeigt, nur mit dem Unterschied, daß bei ihm die beiden ersten Vorlagen einen Wasserstandsanzeiger hatten. Zwischen der ersten Vorlage und dem Helm der Blase befand sich, ebenso wie bei der Heckmannschen Anlage, ein Teil, in dem sich die durch den Dampf mit übergerissenen Rohglyzerinteile absetzten. Unter jeder Vorlage befand sich ein mit Wasser gefülltes Holzgefäß, in dem eine Metallschlange lag, um durch sie auch während des Betriebes das Destillat ablassen zu können, ohne jenen unterbrechen zu müssen.

Gearbeitet wurde in der Weise, daß die Blase aus dem Vorwärmer bis etwas über die Hälfte ihres Fassungsraumes mit Rohglyzerin gefüllt wurde. Dann wurde angeheizt. Die Feuerung hatte die Aufgabe, nicht nur die Überhitzungsschlange zu heizen, sondern auch das Mauerwerk durchzuwärmen und dadurch auch das Glyzerin in der Blase auf die erforderliche Temperatur zu bringen. Hatte eine längere Unterbrechung der Destillation stattgefunden und war so die ganze Anlage vollkommen erkaltet, so dauerte es natürlich einige Zeit, bis die gewünschte Temperatur erreicht war; bei kontinuierlichem Betrieb hielt aber das einmal erwärmte Mauerwerk die Wärme fest und bei neuer Füllung der Blase war die Destillationstemperatur schnell wieder erreicht. Wenn die Temperatur des Glyzerins in der Blase auf ca. 110° C gestiegen war, wurde das Dampfventil geöffnet, anfänglich schwächer, später stärker, und der Dampf ging nach Passieren des Wasserkastens in die Heizschlange, um von da in die Blase und den Dampfverteiler in das Glyzerin zu gelangen. Die Destillation begann sehr bald. Anfänglich ging vorwiegend Wasser über. Bei steigender Temperatur wurde das Destillat reicher an Glyzerin und bei 170° C destillierte das Rohglyzerin schon flott. Damit keine Zersetzungen eintraten, wurde die Temperatur der Blase unter 200° C gehalten. Das Destillat „fraktioniert“ sich dann so, daß die erste Vorlage Glyzerin von ca. 28° Bé enthielt. Die Dichte in den folgenden Vorlagen nahm dann rapid ab und die letzte Vorlage hat nur Wasser enthalten.

Das Verfahren hatte natürlich seine großen Schattenseiten. Zu bezeichnen sind als solche die erforderliche Durchwärmung des ganzen



Abb. 42. Glyzerindestillationsanlage von F. Heckmann.

Mauerwerks durch die eine Feuerung und die Heizung des Destillationsdampfes durch die im freien Feuer liegende Überhitzungsschlange, was bei nicht sorgfältiger Beobachtung der Feuerung leicht bewirken konnte, daß der Dampf auf Temperaturen gebracht wurde, welche Zersetzungen des zu destillierenden Glyzerins herbeiführten.

In den Anfängen der Glyzerindestillation hat man jede Blasenfüllung für sich abdestilliert. Später hat man es für vorteilhafter gefunden, die Destillation zu einer kontinuierlichen zu machen, indem man Einrichtungen traf, die ermöglichten, aus dem Vorwärmer stets soviel Rohglyzerin nachfließen zu lassen, als aus der Blase abdestillierte.

Viel benutzt wurde früher der bereits erwähnte und in Abb. 42 wiedergegebene Glyzerindestillationsapparat von Friedr. Heckmann in Berlin. Bemerkenswert sind an ihm der hohe Helm auf der Blase und der Behälter, der zwischen dem Helm und der Zuleitung zur ersten Vorlage angeordnet ist, um mitübergerissenes Rohglyzerin abzufangen. Die kupfernen Vorlagen gleichen vollständig denen, die Deite bei seinen Anlagen für Glyzerindestillation verwendet hat, ebenso die Holzgefäße unter ihnen, die bestimmt sind, Kühlwasser und Kühlschlange aufzunehmen, um auch während des Ganges der Destillation das Destillat ohne jede Störung des Betriebes ablassen zu können. Der Fehler der Heckmannschen Anlage liegt darin, daß die Blase durch freies Feuer erhitzt wird und daß es auf diese Weise nicht möglich ist, chemisch reines Glyzerin zu erzeugen, wie es den Vorschriften der Pharmakopöe entspricht.

## 2. Die Destillation im Vakuum.

Eine wesentliche Verbesserung bedeutete die Einführung der Glyzerindestillation im Vakuum, da sie es ermöglichte, glyzerinreichere Destillate zu erhalten, bei niedrigerer Temperatur zu destillieren, und die Destillation dabei obendrein schneller zu bewirken, und so dürfte die Destillation unter atmosphärischem Druck, wie sie ursprünglich gehandhabt wurde, wohl als aufgegeben zu betrachten sein.

Von den verschiedenen Systemen der Vakuumdestillation, die sich herausgebildet haben, seien die folgenden erwähnt:

Bei der durch die Abb. 43 dargestellten Anlage von Friedrich Heckmann[1]) wird in die das Rohglyzerin enthaltende Blase *A* überhitzter Wasserdampf von 200 bis 300° C eingeleitet. Die Erwärmung der Destillierblase erfolgt durch direktes Feuer. Das Glyzerin kann dabei eine Temperatur von 150 bis 180° C haben. Wenn das Glyzerin aus stark schäumenden Rohstoffen hergestellt ist, so empfiehlt es sich, im Destillierapparat eine Anordnung zu treffen, daß der Schaum niedergeschlagen wird. Bei dem Schaumabscheider

[1]) D. R. P. Nr. 61547.

von Heckmann[1]) werden die aufgestiegenen Schaumblasen mit Hilfe einer von außen einstellbaren Prellhaube zum Zerplatzen gebracht. In dem Schaumabscheider wird also die mitgerissene Flüssig-

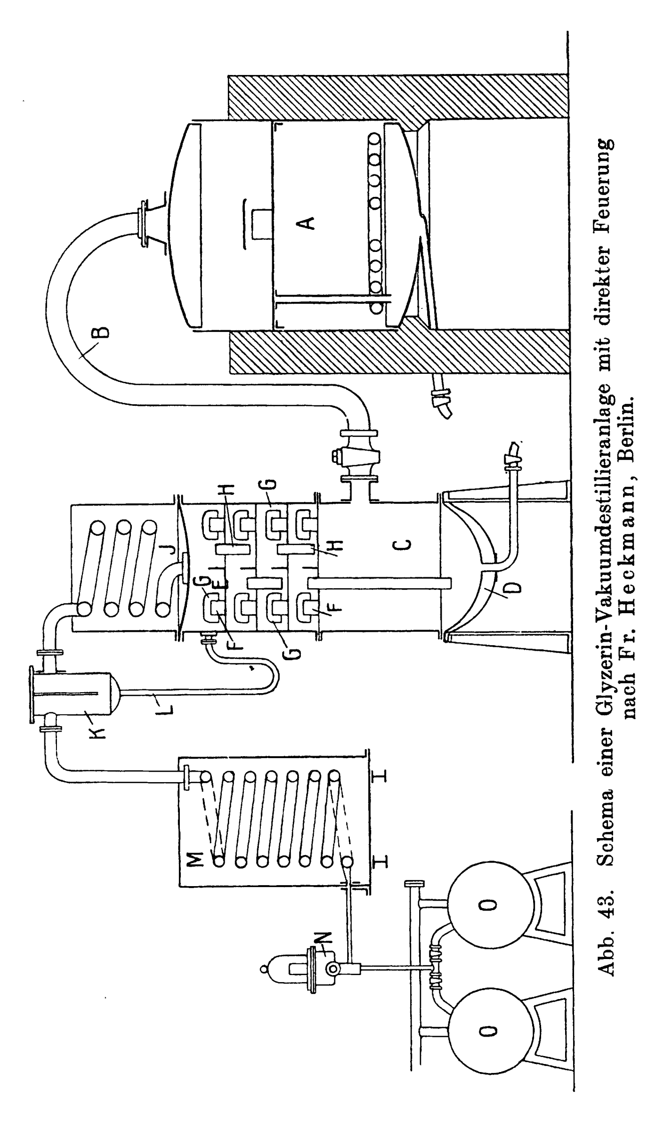



Abb. 43. Schema einer Glyzerin-Vakuumdestillieranlage mit direkter Feuerung nach Fr. Heckmann, Berlin.

keit abgesondert und durch ein Rückflußrohr der Blase wieder zugeführt.

Aus der Blase $A$ treten die glyzerinhaltigen Dämpfe durch ein Rohr $B$ in ein Sammelgefäß $C$, das mit einer Dampfheizvorrichtung,

[1]) D. R. P. Nr. 51701.

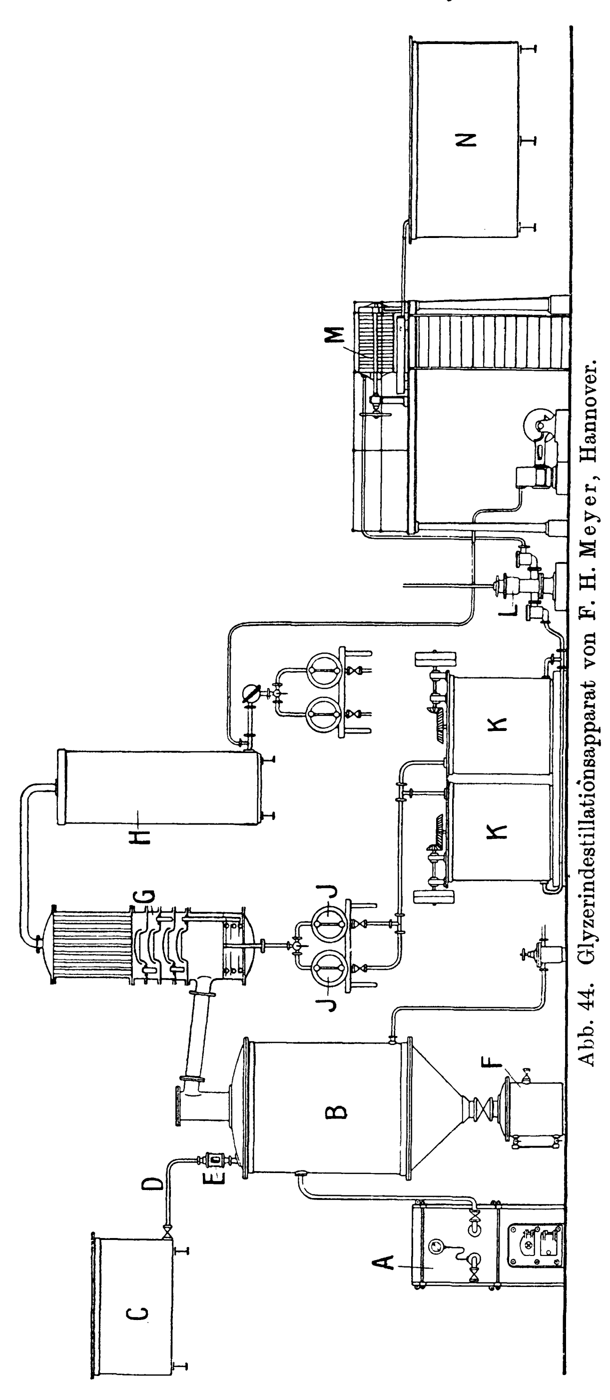



Abb. 44. Glyzerindestillationsapparat von F. H. Meyer, Hannover.

wie bei *D*, ausgerüstet ist, um das Sammelgefäß auf einer Temperatur von ungefähr 80° C zu erhalten und hierdurch im Glyzerin enthaltenes Wasser wieder zu verdampfen. Die Dämpfe steigen durch eine Anzahl Abteilungen *E*, die über dem Sammelbehälter *C* angeordnet und mit Dampfdurchtrittsstützen *F*, Glocken *G* und Überlaufrohren *H* ausgestattet sind, und müssen so die sich in den Abteilungen ansammelnde Glyzerinflüssigkeit durchströmen. Hierdurch wird in den einzelnen Abteilungen die kondensierte Flüssigkeit um so glyzerinreicher, je näher sie nach dem Sammelgefäß *C* hin liegen, so daß die Dämpfe zuerst die glyzerinreichste und weiterhin immer glyzerinärmere Schichten durchdringen und allmählich ihres Glyzeringehaltes beraubt werden, während der Wasserdampf weiter entweicht und in eine darüber angeordnete Kühlvorrichtung *J* gelangt, die durch Luft oder Wasser von einer 80° C nicht übersteigenden Temperatur gekühlt wird. Dadurch wird nur ein verhältnismäßig geringer Teil des Dampfes mit dem letzten Rest Glyzerin verflüssigt und

in die darunter befindlichen Abteilungen $E$ zurückgeführt, wo er die Schichten von Glyzerinflüssigkeit erzeugt, durch welche die Dämpfe hindurchstreichen. Um die Kondensation der letzten im Dampf noch enthaltenen Glyzerinreste zu befördern, kann man die Kühlvorrichtung noch mit einer weiteren Kondensationsvorrichtung $K$ ver-

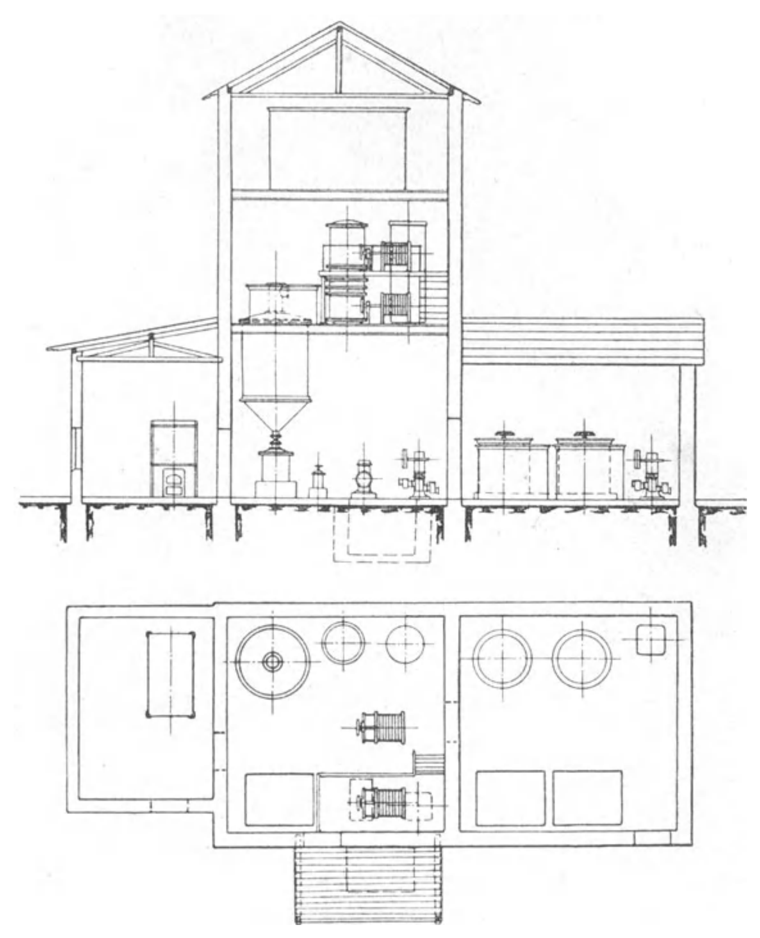


Abb. 45. Glyzerindestillationsanlage von F. H. Meyer.

binden, aus der durch einen Ablauf $L$ die etwa weiterhin kondensierten Anteile nach den Abteilungen $E$ geführt werden. Die nunmehr von Glyzerin vollkommen freien Dämpfe werden in einem folgenden Kühler $M$ vermittels Wasserkühlung vollständig verdichtet. Dieses Wasser gelangt durch eine Probiervorrichtung $N$, durch die geprüft werden kann, ob die Glyzerindestillation richtig geführt wurde, in Sammelgefäße $O$. Diese stehen mit einer stark wirkenden Luftpumpe in Verbindung, so daß in dem ganzen Apparat eine Luft-

verdünnung erzeugt wird, die es ermöglicht, die Destillation des Glyzerins in der Blase bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Nach der Patentschrift soll man mit Hilfe des vorstehend beschriebenen Verfahrens ein Destillat mit einem Glyzeringehalt von 94 bis 100% erhalten. Die zur Destillation benutzten Dämpfe werden vollkommen glyzerinfrei. Er eignet sich sehr gut zur Darstellung von Dynamitglyzerin, da nur eine Fraktion erhalten wird,

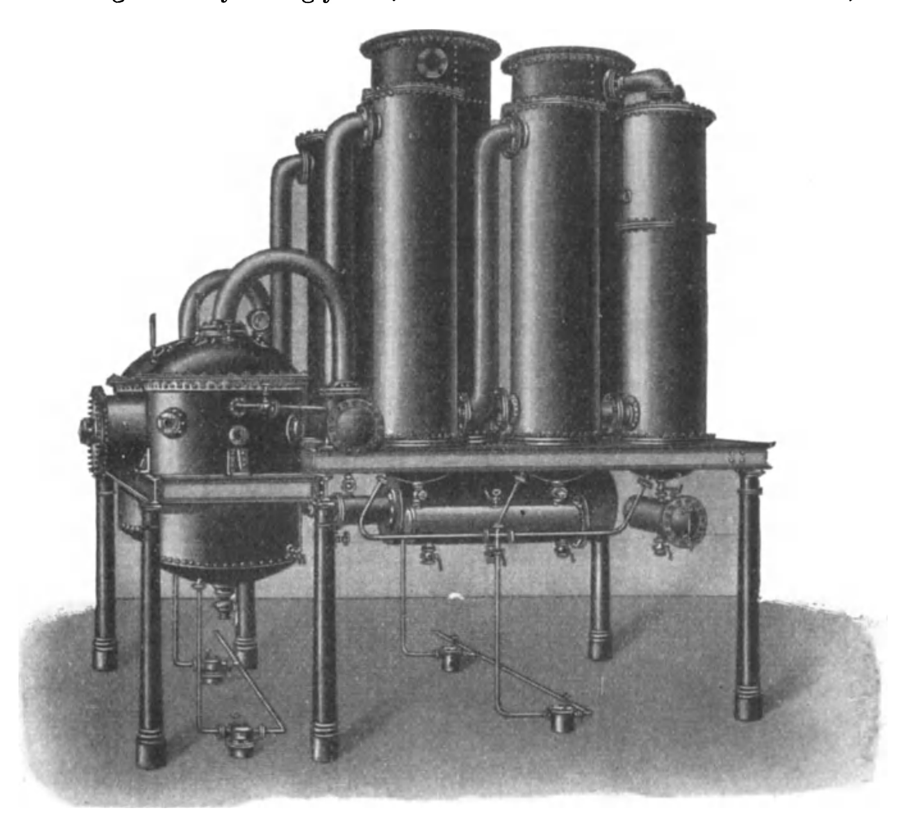


Abb. 46. Zwillingsapparat nach Benz.

also gutes Destillat und minderwertiges vereinigt sind. Das Prinzip des Dephlegmators wird hier vorteilhaft benutzt, nicht nur um die Destillate stärker, sondern auch diese möglichst frei von niedrigsiedenden fremden Beimengungen wie Trimethylenglykol, Buttersäure usw. zu erhalten.

Der Glyzerindestillierapparat von F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, Abb. 44, bedeutet insofern einen Fortschritt in der Destillation von Rohglyzerinen, als die Destillierblase nicht mehr mit direktem Feuer erhitzt, sondern das Rohglyzerin mit überhitztem

Wasserdampf auf Destillationstemperatur gebracht wird. Eine örtliche Überhitzung an den Kesselwandungen wird dadurch vermieden.

*B* ist die Destillierblase, die durch die Rohrverbindung *D* mit Rohglyzerin aus dem Füllreservoir *C* beschickt wird. *E* ist ein Schauglas. *A* ist der Überhitzer für den Heizdampf, *F* ein Salzabscheider, welcher, falls auf dem Apparate Unterlaugenrohglyzerin destilliert werden soll, zur Salzaufnahme dient. *G* und *H* sind die Kühler, ähnlich wirkend, wie bei der Heckmannschen Anlage, *J* sind Aufnahmegefäße für Glyzerinkondensate und *K* Entfärbungsrührwerke für die Destillate. Die Druckpumpe *L* drückt das Glyzerindestillat, mit Bleichpulver vermischt, durch die Filterpresse *M*, von welcher entfärbtes Destillat in das Reservoir *N* läuft. Abb. 45 stellt den Plan einer solchen Anlage im Grundriß und Aufriß vor.

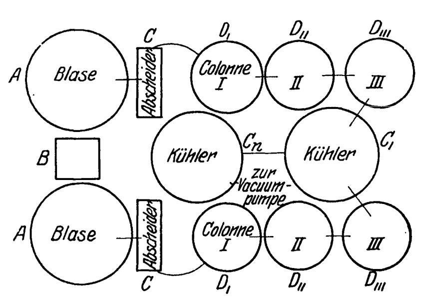



Abb. 47. Schema eines Zwillingsapparates nach Benz.

Zwillingsapparat nach Benz. Benz konstruierte einen sog. Zwillingsapparat[1]), der sich gut bewährt hat (Abb. 46 u. 47). Wie schon der Name des Apparates sagt, besteht dieser aus zwei Destillierapparaten, aber einer gemeinsamen Wasserkühlung. Die Temperatur des überhitzten Dampfes ist 280° C. Die Dämpfe gehen von der Blase *A* durch den Abscheider *C* in die Kühlkolonne $D_I$, $D_{II}$ und $D_{III}$. $D_{III}$ enthält im oberen Teile einen Oberflächenkühler, der aber mit heißem Wasser beschickt wird. *B* ist ein Vorwärmer für Rohglyzerin. Der Überhitzer ist in der Zeichnung nicht wiedergegeben.

## Glyzerindestillation unter Verwendung von expandiertem und wieder erhitztem Dampf.

Rohglyzerine enthalten außer Glyzerin und Wasser noch mineralische und organische Verunreinigungen. Die Trennung von beiden Fremdstoffen bezweckt die Destillation. Sie beruht darauf, Glyzerin in Dampfform zu verwandeln und diesen zu kondensieren.

Wasserfreies Glyzerin destilliert bei einer Temperatur von 291,3° C unter atmosphärischem Druck. Dem Rohglyzerin muß also so viel Wärme zugeführt werden, daß das Glyzerin überdestillieren kann. Diese Wärme wurde anfänglich den Feuergasen entnommen. Ein Luftstrom beförderte die schweren Glyzerindämpfe in den Kon-

[1]) Lieferant Peter Dinckels u. Sohn, Mainz.

densator. Da man gar bald den schleppenden Gang dieser Destilliereinrichtungen erkannte, wurden solche Anlagen unter Vakuum gesetzt. An Stelle des Luftstromes trat Einspritzdampf. Der schädliche Einfluß der Feuergase auf den Blaseninhalt wurde dadurch behoben, daß die Heizung in das Blaseninnere als Dampfheizung verlegt wurde. Der Destillierdampf, Einspritzdampf, expandiert, sobald er aus der offenen Schlange in das Rohglyzerin der Destillierblase tritt; er verliert dort den Großteil seiner Wärme und muß infolgedessen auf 200 bis 300° C überhitzt werden, damit er noch destillierend wirkt. Diese Überhitzung geschah mit Feuergasen und war schwer gleichmäßig zu halten.

In Erkenntnis der Nachteile, die ein mit direktem Feuer überhitzter Dampf auf die Güte der Glyzerindestillate hat, ließen sich Josef van Ruymbeke und William Frederik Jobbins, Newyork 1894, in allen Kulturstaaten ein Verfahren gesetzlich schützen, das obige Fehler beseitigt[1]). Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zum Destillieren von Flüssigkeiten, insbesonders von Glyzerin, mit erhitztem Dampf und unter allfälliger gleichzeitiger Anwendung des Vakuums, dadurch gekennzeichnet, daß der expandierte Dampf durch direkte Beheizung mit gesättigtem Dampfe bestimmter Temperatur wieder erhitzt wird.“

Ruymbeke schaltet die Feuergase ganz aus; er nimmt gesättigten Dampf zum Überhitzen des expandierten; dadurch beherrscht man die Temperatur des Einspritzdampfes. Er läßt den Destillierdampf schon expandieren, bevor dieser in den Überhitzer kommt, weshalb auch die Überhitzung mit Sattdampf gleicher Spannung genügt. Der Destillierdampf durchströmt mit gleichmäßiger Temperatur das Glyzerin, ohne die erzielten Destillate wesentlich zu verwässern, wodurch die Destillation beschleunigt wird und Zersetzungen weitgehend vermieden werden. Der dazu verwendete Dampf hat eine Spannung von 12 bis 14 Atm. Bei 160 bis 170° C geht die Destillation unter einem Vakuum von 70 bis 72 cm flott vor sich. Ändert sich das Vakuum oder die Dampfspannung während der Destillation, so müssen solche Änderungen raschenstens ausgeglichen werden, da sonst das zum Schäumen neigende Rohglyzerin als solches in die Kühlkolonne übergeht. Empfehlenswert ist es, den Dampfanschluß aus einer Leitung unmittelbar vom Kessel zu nehmen und nicht aus einer gemeinschaftlichen Dampfleitung, der noch andere Betriebe Dampf entnehmen.

## Glyzerindestillation nach J. van Ruymbeke.

Zu einer Glyzerindestillieranlage nach Ruymbeke gehören:

Dampfüberhitzer,
Destillierblase,
Kühlkolonnen mit Vorlage,
Aufnahmegefäße für Destillate,

[1]) D. R. P. Nr. 86829, Klasse 23, vom 27. Juni 1894.

Oberflächenkühler,
Aufnahmegefäß für Süßwasser,
Einspritzkondensator und
Vakuumpumpe.

a) Destillierblase und Dampfüberhitzer. Die Wirkungsweise oder das Zusammenarbeiten von Überhitzer und Blase ist in Abb. 48 wiedergegeben. *B* ist die Blase, *Ü* der Überhitzer. Aus einer gemeinsamen Dampfleitung strömt durch Rohr *D* Destillierdampf, durch *H* Heizdampf von 14 Atm. Spannung. Dieser geht durch die Spiralschlange der Blase, erhitzt dort das zu destillierende Rohglyzerin auf Destillationstemperatur und geht bei *b* offen in den Überhitzer über. Der Destillierdampf *D* expandiert bei *a*, wandert in die Spiralschlange des Überhitzers, wird mit dem Abdampfe des Heizdampfes *H* wieder auf seine hohe Temperatur gebracht, geht in die Blase und tritt nahe an deren Boden aus der offenen Schlange *S* in das Rohglyzerin, wo er destillierend wirkt.

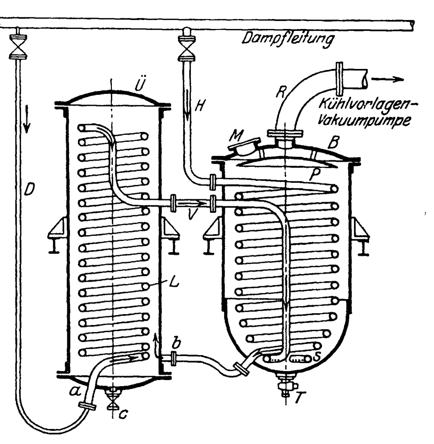


Abb. 48. Destillierblase und Dampfüberhitzer.

Das Kondenswasser aus dem Heizdampfe wird durch das Ventil *c* abgenommen, bzw. durch einen Kondenstopf geführt. Die Destillationsrückstände der Blase werden als Lösung durch den Hahn *T* abgelassen. Blase, Überhitzer und Dampfzuleitungen sind vollkommen isoliert, um sie vor Wärmeausstrahlung zu schützen.

Der Überhitzer ist derart gebaut, daß er dem Drucke von 14 Atm. widerstehen kann. Der Grad der Überhitzung des Destillierdampfes hängt von der Größe der Heizfläche der Spiralschlange *D* ab, die mitunter durch ein Röhrenheizsystem ersetzt ist. Die Expansion des Einspritzdampfes kann durch Drosseln eines Ventils geschehen, das bei *a* eingebaut wird. An Armaturen trägt der Überhitzer einen Flüssigkeitsanzeiger und ein Manometer. Es ist wichtig zu wissen, daß der Überhitzer kein Kondenswasser enthält.

Die Blase enthält die Heizschlange für Rohglyzerin. Diese soll etwas stärker gebaut sein, als der Druck von 14 Atmosphären erfordert, da sie ja der Einwirkung verschiedener eisenzerstörender Destillationsprodukte ausgesetzt sein kann. Geheizt soll vorwiegend Rohglyzerin werden. Es ist daher vorteilhaft, möglichst viele Rohrwindungen auch auf den Boden der Blase zu verlegen; dagegen wird die Heizschlange nicht immer in die obere Hälfte der Blase geführt. Es ist auch die Tatsache nicht abzuweisen, daß Glyzerin, falls es

durch die Bewegung des Destillierdampfes an solche entlegene Stellen der Heizschlange geworfen wird, sich durch örtliche Überhitzung zersetzt und die Destillate allenfalls verschlechtert. Die Destillation geht aber ohne diesen Teil der Heizschlange entschieden etwas träger. Bei guten Autoklavenglyzerinen wird auch trotz voller Heizschlange von Qualitätsverschlechterungen der Destillate kaum etwas zu merken sein. Die direkte Dampfschlange *S* kann die Form eines Kreuzes, eines Sternes oder Ringes haben. Das Ausströmen von Destillierdampf bringt in das dicke Rohglyzerin Bewegung; infolgedessen muß die Schlange *S* gut verankert werden. Der Deckel der Blase besitzt den Rohrstutzen *R* zur Ableitung der Glyzerindämpfe, ein Mannloch *M* und auf der Innenseite das Prellblech *P*.

Der Rohrstutzen für das Einsaugrohr des Rohglyzerins ist im unteren Drittel der Blase angebracht, wodurch eine Versetzung mit Teer vermieden wird. Der Stutzen kann als Stockflansch in diese münden oder mit einer Rohrverlängerung in der Mitte der Blase enden. An Meßgeräten sind erforderlich: ein Flüssigkeitsanzeiger, ein Thermometer zum Ablesen der Temperatur des Rohglyzerins und ein Vakuummeter neben 2 bis 3 Schaugläsern.

An das Rohr *V* wird ein Thermometer und Vakuummanometer angeschlossen. Durch dieses kann die Menge des Destillierdampfes erkannt und durch Regelung des Ventils bei *a* gleichmäßig gehalten werden. Blase und Überhitzer sind aus Gußeisen oder Schmiedeeisen hergestellt.

b) Kühlkolonnen und Kondensation. Zwischen Blase und Kühlkolonnen ist ein Ventil eingebaut. Die Kühlkolonnen bestehen aus

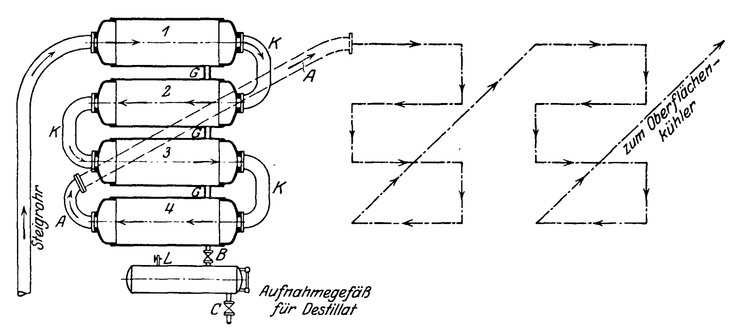



Abb. 49. Kühlkolonnen.

2 bis 3 Reihen von vier wagrecht übereinander liegenden schmiedeeisernen Kesseln mit insgesamt 90 bis 120 qm Oberfläche, Kühlfläche, die miteinander durch gußeiserne Rohre, sogenannte Krümmer, derart verbunden sind, daß die Glyzerindämpfe, durch das Vakuum gezwungen, sie der Reihe nach durchziehen müssen. In Abb. 49 ist die Führung der Glyzerindämpfe durch Pfeile ersichtlich gemacht.

Aus dem Steigrohre bzw. der Vorlage treten die Dämpfe in die Kolonne I, den Kessel 1, durchziehen ihn, wandern durch den

Krümmer $K$ in Kessel 2 und weiter in den Kessel 3 und 4. Das aus Kessel 4 die Dämpfe abführende Rohr $A$ ist das Steigrohr für die Kolonne II. Nach Durchwanderung aller drei Kolonnen werden die Dämpfe zum Oberflächenkühler geleitet. Die Kühlung ist eine Luftkühlung. Gekühlt wird nach dem Gegenstromprinzip: heiße Glyzerindämpfe werden von oben nach unten geleitet, und Luft strömt ihnen von unten nach oben entgegen, so daß der mit den abgekühltesten Glyzerindämpfen beladene Kessel jeder Kühlkolonne von der kältesten Luft, der mit den heißesten Dämpfen von der wärmsten Luft umstrichen wird. Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieser Kühlung liegt darin, daß die Dämpfe beim Übertritt aus dem Krümmer in einen Kühlkessel an Geschwindigkeit verlieren, sich stauen und dadurch ausgiebig mit der Kühlfläche der Kessel in Berührung kommen.

Kondensiertes Glyzerin, Destillat, sammelt sich am Boden eines jeden Kühlers, von wo es durch die Rohre $G$ in das Aufnahmegefäß für Destillate läuft. Durch Schließen des Hahnes $B$ und Öffnen des Lufthahnes $L$ wird bei $C$ das Destillat abgenommen. Ein Wasserstandsglas zeigt die vorhandene Menge des Destillates an.

Zwischen Blase und Kühlkolonnen ist die Vorlage. Ihr Wert ist gleichzusetzen dem Werte des sogenannten Übersteigers oder der Schaumvorlage eines Vakuumverdampfers. Sie ist notwendig, um die Destillate rein zu bekommen; ein besonders hohes Steigrohr von der Blase weg zu den Kühlkolonnen kann sie nicht ersetzen. Die Vorlage soll den Glyzerindämpfen Gelegenheit geben, mechanisch mitgerissene Teilchen Rohglyzerin, wie Teilchen der Hülle von Glyzerinbläschen ablegen zu können. Durch Verringerung der Geschwindigkeit der Destillatdämpfe pflegt man dieses zu erreichen. Komplizierte Entschäumungsvorrichtungen mit Sieben oder Schlitzen versehen, verstopfen sich gar bald mit Teerteilchen. Ein einfacher Kessel, gut isoliert, wirkt, entsprechend groß bemessen, zufriedenstellend.

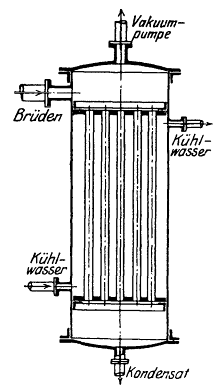


Abb. 50. Oberflächenkühler.

Der Oberflächenkühler schließt an die letzte Kühlkolonne an. Die Luft bringt vorwiegend Glyzerin in den Kühlkolonnen zur Kondensation. Der Einspritzdampf mit den letzten geringen Anteilen von Glyzerin braucht eine kräftigere Kondensation, die ihm durch den Oberflächenkühler so gegeben wird, daß nur ein Teil von ihm, aber mit diesem Teile Brüden praktisch alles im Destillierdampf noch befindliche Glyzerin als Süßwasser niedergeschlagen wird. In Abb. 50 ist die Wirkungsweise eines solchen Kühlers zu ersehen.

Die Dämpfe werden von oben nach unten durch die Rohre und Kühlwasser von unten nach oben um die Rohre geführt. Die Rohre werden aus einem gut wärmeleitenden Metall, wie Messing oder besser Kupfer, gewählt. Von der Temperatur des Kühlwassers und der Größe der Kühlfläche hängt natürlich der Grad der Kon-

densation ab. Das erhaltene Kondensat wird in einem Kessel, **Aufnahmegefäß für Süßwasser**, gesammelt und zu Handelsglyzerinen entweder in diesem Kessel oder einem besonderen Vakuumverdampfer aufgearbeitet. Wird das erstere vorgezogen, so muß in dem Süßwassersammler eine Heizschlange eingebaut werden. Vom Oberflächenkondensator weg gelangt jetzt nur Einspritzdampf in den Mischkondensator zur Kondensation, geschwängert mit Destillationsstoffen gleichen Siedepunktes.

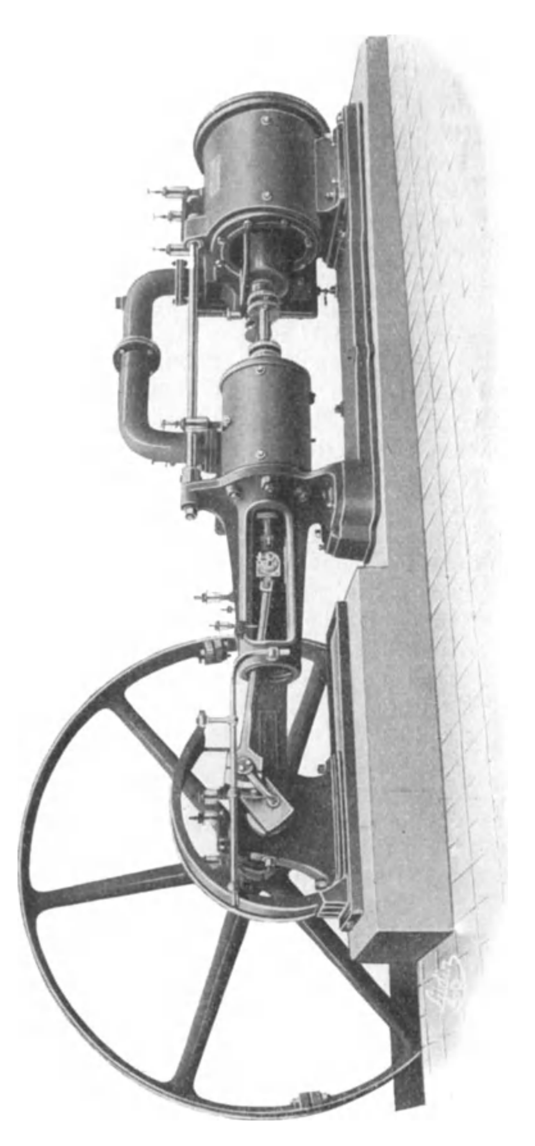


Abb. 52. Zweistufige Schieber-Vakuumpumpe.

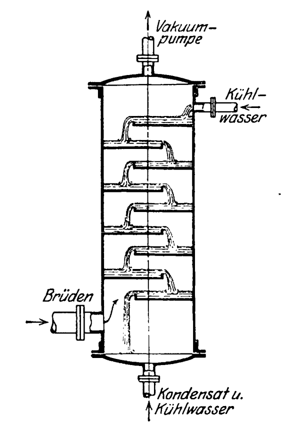



Abb. 51. Einspritz-
kondensator.

Der **Einspritzkondensator**, Abb. 51, ist mit einem barometrischen Fallrohr verbunden, durch welches das Brüden-Kondensat mit gebrauchtem Kühlwasser abfließt. Das für die gesamte Destillieranlage notwendige Vakuum erzeugt eine **Vakuumpumpe**. Diese kann eine einfach wirkende Luftpumpe, ein sogenannter Schnellläufer, oder, was wohl besser ist, eine langsam gehende wie eine zweistufige Schieber-Vakuumpumpe sein (Abb. 52). Diese in der Maschinenfabrik **Burckhardt** A. G. in Basel gebaute Vakuumpumpe

ist für Riemenbetrieb eingerichtet. Sie ist eine Zweizylindermaschine und für hohes Vakuum konstruiert. Das erreichbare Vakuum beträgt bis 1 cm Quecksilber abs., am abgeschlossenen Saugstutzen gemessen.

Der Auspuff der Luftpumpe von Glyzerin-Destillierapparaten enthält, besonders bei schlecht gereinigten Rohglyzerinen, eine Menge nicht kondensierbarer übelriechender Geruchstoffe. Er wird auf möglichst geradem Wege in einen Kamin geführt.

c) Die Arbeitsweise. Rohglyzerin wird in die Destillierblase *B* (Abb. 48) eingezogen, daß dieses ein Viertel bis ein Drittel der Blase füllt. Dazu wird die Vakuumpumpe in Gang gesetzt. Jetzt entwässert man die Dampfleitung vom Kondenswasser, öffnet den Heiz-

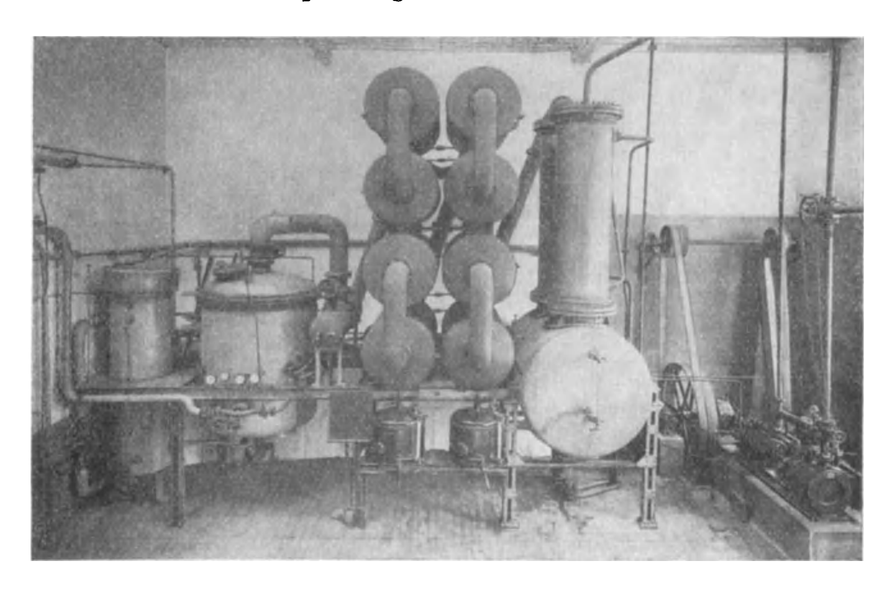


Abb. 53. Glyzerin-Destillationsanlage nach Ruymbeke.

dampf *H* und sorgt für ein rasches Abfließen des sich zu Beginn reichlich bildenden Dampfkondensates bei *c*. Ist die Temperatur des Rohglyzerins auf 170° C gestiegen, so öffnet man den Destillierdampf *D* soweit, bis der erforderliche Druck durch das bei *V* angebrachte Vakuummanometer angezeigt wird, und läßt das Kühlwasser durch den Oberflächenkondensator spielen.

Die Glyzerindestillate sind zu Beginn stark verwässert, solange die Kühlkolonnen noch kalt sind. Diese erwärmen sich dann rasch; die erhaltenen Destillate werden hochprozentig. Zu jeder Kühlkolonne gehört ein Aufnahmegefäß für Destillate, so daß wir (siehe Abb. 49) mit drei Fraktionen rechnen müssen, wovon natürlich die Fraktion der Kolonne I die stärkste, die der Kolonne III, vom Süßwasser abgesehen, die schwächste ist. Man hält gleichen Stand an Roh-

glyzerin in der Blase, wozu ja der Flüssigkeitsmesser an ihr dient. In dem Maße, als Rohglyzerin destilliert, wird der Blase Rohglyzerin zugeführt. Der Abdampf des Heizdampfes $H$ kann auch zum Vorwärmen des Rohglyzerins in den Vorratsbehältern verwendet werden. Destilliert werden in einem Destillationsgange jene Mengen, die erfahrungsgemäß die günstigsten Ergebnisse haben. Man kann die Größe einer Charge nicht übertreiben, da eine große Menge Teer das Abdestillieren erschwert und unwirtschaftlich macht. Entweicht kein Glyzerin mehr der Blase, so werden Heizdampf, Destillierdampf und die Vakuumpumpe sowie das Kühlwasser beim Oberflächenkühler abgestellt. Der Teer wird mit etwas eingezogenem heißem Wasser erst erweicht und dann, mit Wasser und Destillierdampf gelöst, aus der Blase beim Hahn $T$ ablaufen gelassen.

In Abb. 53 ist eine Destillieranlage nach Ruymbeke mit zwei Kühlkolonnen wiedergegeben.

d) Die Güte der Destillate ist in erster Linie von der des Rohglyzerins abhängig. Leicht destillierbare Rohglyzerine geben hochprozentige, schwer destillierbare schwache Fraktionen, und mit diesen im Zusammenhange steht deren Reinheit. Je rascher ein Rohglyzerin destilliert, um so besser ist es und auch das Destillat. Man kann dieses unterstützen durch gutes Vakuum und gleichmäßiges Hochhalten der Dampfspannung. Hochprozentige Fraktionen von gutem Saponifikat-Rohglyzerin, am Ruymbeke destilliert, sind schon bei der ersten Destillation für die Herstellung chemisch reiner Ware geeignet.

e) Der Kohlenverbrauch stellt sich ganz auf die Zeit ein; er ist so ziemlich gleich bei derselben Apparatengröße in der Stunde, ob viel oder wenig destilliert. Man rechnet auf 1 kg gutes Saponifikat-Rohglyzerin 1 kg Kohle, bei einer täglichen Leistung von rund 5000 kg Rohglyzerin.

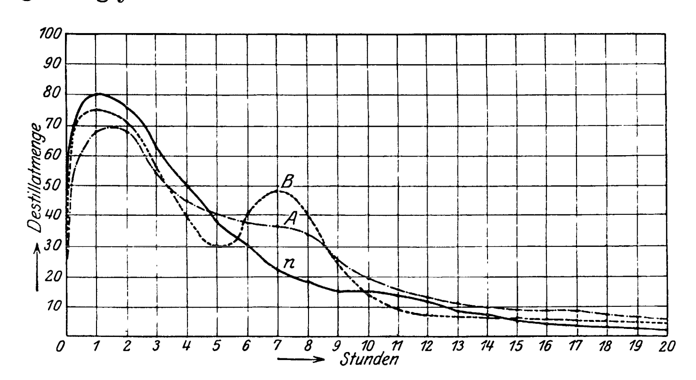



Abb. 54. Verlauf einer Glyzerindestillation.

f) Die Ausbeute aus dem Rohglyzerin richtet sich nach der Art und dem Gehalte an Trocken- oder Destillationsrückstand, sie ist daher bei Unterlaugen-Rohglyzerin kleiner als bei Saponi-

fikatware. Auf den Oxydationswert nach dem Hehnerschen Bichromatverfahren festgestellt, rechnet man bei Autoklaven-Rohglyzerin bis 3 %, bei Unterlaugen-Rohglyzerin bis 8 % Verlust.

Den glatten Verlauf einer Destillation stellt graphisch in Abb. 54 die Kurve *n* dar. Kurve *A* zeigt schon eine durch Sinken der Dampfspannung hervorgerufene Veränderung und Linie *B* ein mächtiges Schwanken in der dritten bis zur neunten Stunde, innerhalb welcher Zeit der Dampfdruck von 14 auf 9 Atmosphären gesunken ist, um von der fünften Stunde an wieder auf 14 Atmosphären zu steigen. Die drei Kurven sind die Ergebnisse von Destillationen, welche nicht durch Zuziehen von Glyzerin in die Destillierblase gestört wurden.

Glyzerindestillieranlage, System Heckmann, Berlin. Heckmann verbesserte den in Abb. 43 dargestellten Destillier-

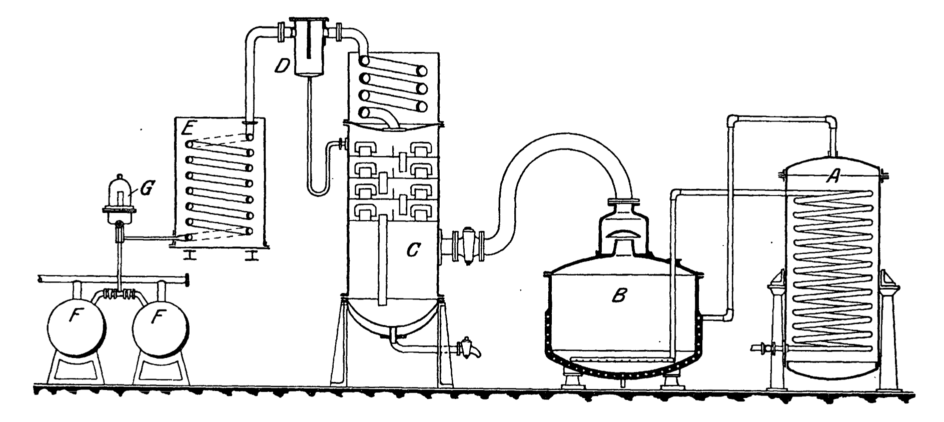



Abb. 55. Vakuum-Glyzerindestillieranlage System Heckmann.

apparat, er änderte Blase und Überhitzer. Die Erwärmung des Destillationsgutes auf Destillationstemperatur geschieht nun mit Dampf, sowie auch die Überhitzung des Destillationsdampfes, welcher erst expandiert und nachher im Überhitzer mit Frischdampf bzw. Abdampf von der Blase auf seine frühere Temperatur gebracht wird.

Der Apparat (Abb. 55) besteht aus der Destillierblase *B* mit eingegossener Heizschlange, dem Dampfüberhitzer *A* und dem Dephlegmator *C*, dessen Arbeitsweise auf Seite 274 schon beschrieben wurde, *D* einer Vorlage, *E* dem Wasserkühler, *F* den Wasservorlagen und *G* einer Probiervorrichtung, um hier das kondensierte Wasser auf den Glyzerinanteil untersuchen zu können.

## Glyzerindestillieranlage nach Patent „Scott".

Den Glyzerindestillierapparat nach Patent „Scott" finden wir vorwiegend in Amerika und England in Benutzung. Obzwar man ja allgemein bestrebt ist, bei der Glyzerindestillation ein mög-

lichst hohes Vakuum zu erreichen, um die zur Destillation erforderliche Erhitzung des Rohglyzerins reduzieren zu können, so verlangt doch der Scottsche Apparat ein besonders starkes Vakuum, um die Destillation bei 160° C durchführen zu können. Die Überhitzung des Dampfes erfolgt mit direkter Feuerung, das Glyzerin wird durch geschlossene Dampfschlangen auf ca. 160° erhitzt. Die Kondensation

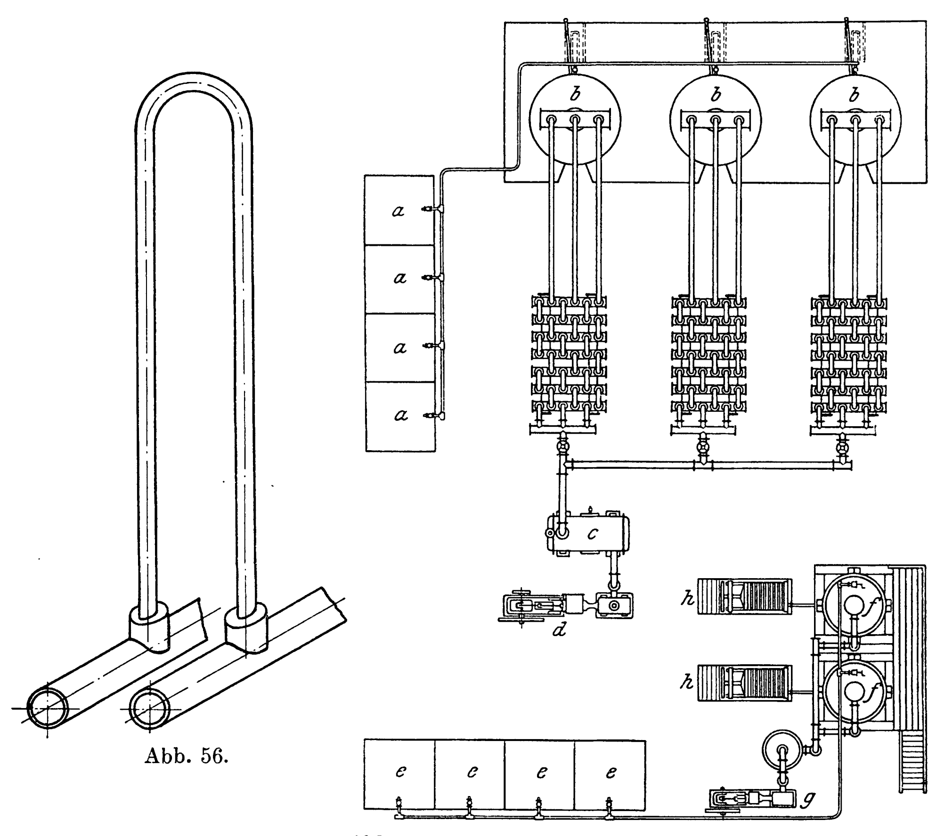



Abb. 56.

Abb. 57. Schema der Scottschen Glyzerindestillieranlage.

der Glyzerindämpfe erfolgt durch Luftkühlung in einem System U-förmig gebogener Röhren (Abb. 56), die in zylindrisch geformte Vorlagen münden.

In beistehendem Schema, Abb. 57, sind *a* die Füllreservoire, aus welchem vorgewärmtes Glyzerin in die Destillierblase *b* rinnt. *c* ist das Sammelgefäß für Destillate, *d* die Luftpumpe. *e* sind Vorratsbehälter für Glyzerindestillate, die von hier weg in den Vakuumverdampfer *f* eingezogen, dort auf die gewünschte Dichte gebracht und gleichzeitig mit Entfärbungskohle behandelt werden. Die Pumpe *g* drückt das so behandelte Destillat durch die Filterpresse *h*, von der entfärbtes, starkes Destillat abläuft.

Empfohlen wird die Anlage sowohl zur Darstellung von Dynamitglyzerin als auch von Pharmakopöe-Glyzerin. Die Leistungsfähigkeit der abgebildeten Anlage mit drei Destillierblasen ist 7000 kg in 24 Stunden, was sich wohl auf Saponifikat-Glyzerin bezieht. Der Apparat arbeitet nicht kontinuierlich, die Blasen werden vielmehr nach jeder Operation entleert.

## Multiplexdestillation.

Die Multiplexdestillation für Glyzerin ist eine in wärmetechnischer Hinsicht sehr interessante Destillieranlage, mit welcher nach dem Patente von F. J. Wood[1]) Rohglyzerin durch Destillation auf Dynamitglyzerin und chemisch reines Glyzerin ver-

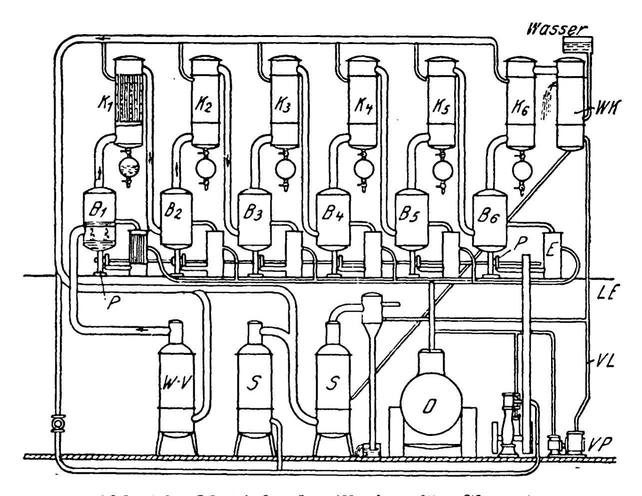



Abb. 58. Multiplexdestillation für Glyzerin.

arbeitet wird. Über eine derartige Anlage bei Marx & Ravolle in Brooklyn, wie solche vorwiegend in Amerika gebaut werden, berichtet Holde[2]). Der Vorteil dieser Anlage ist größtmögliche Ausnützung, bzw. Ersparnis von Heizmaterial. Wood läßt bei seinem Apparate den Destillierdampf nicht durch eine einzige Blase, sondern durch eine Batterie von Destillierblasen (Abb. 58 *B* 1—6) und Kondensatoren (*K* 1—6) streichen. Das Glyzerin wird zu diesem Zweck mittels unterhalb der Destillierblasen befindlicher Zentrifugalpumpen, nachdem es durch Kesseldampf aus *D* in den Röhrenerhitzern *E* erwärmt wurde, durch letztere hindurch nach den Destillierblasen gepumpt. In diesen rieselt es heiß in Form eines feinen Sprühregens (entsprechend der Abbildung) dem Wasserdampf entgegen, der vom Wasserverdampfer *W V* kommt, das Glyzerin unter Mitwirkung des Vakuums verdampft und mit ihm in die

[1]) D. R. P. 217 689 [1907]. [2]) Chem. Ztg. 1913, S. 129.

seitlich oberhalb der Blasen angebrachten Heißwasserkondensatoren $K$ 1—6 übergeht. Die Temperatur dieser Kondensatoren ist mittels Druckregulators so gehalten, daß das Glyzerin verflüssigt wird und der Dampf unkondensiert in die nächste Blase 2 eintritt, dort mit dem (wie in 1) entgegenrieselnden Glyzerin den analogen Weg zu Kondensator 2 und Blase 3 macht usw. Das im Kondensator jedesmal verflüssigte Glyzerin gibt seine latente Wärme bei der Verflüssigung an das siedende Wasser, mit dem die Glyzerindämpfe gekühlt werden, ab. Durch das weitere Abzugrohr (in der Abbildung rechts) ziehen die Wasserdämpfe, die vom verflüssigten Glyzerin getrennt sind, zur nächsten Blase. Das gleichmäßige Vakuum im ganzen System wird dadurch erzielt, daß der Wasserdampf nicht wie bei den älteren Apparaten durch das Glyzerin hindurchgepreßt wird, sondern das Glyzerin durch den Wasserdampf, wie beschrieben, hindurchrieselt. Hierdurch wird ein Rückdruck gegen den Dampfstrom vermieden, und die Wasser- und Glyzerindämpfe können sich frei durch das ganze System bewegen.

Nachdem der Wasserdampf sämtliche Kondensatoren passiert hat, geht er, wie die Abbildung zeigt, am Ende der ganzen Batterie in den Kaltwasserkühler $WK$. Bemerkenswert ist noch die weitere Ausnutzung aller Abdämpfe und Abwässer: Die in den Kondensapparaten oberhalb des Kühlwassers aufsteigenden Dämpfe des letzteren gelangen von allen Kondensatoren, wie die Abbildung zeigt, in eine oberhalb derselben liegende Hauptleitung, gehen von dort zurück nach unten, teilweise zum Wasserverdampfer $WV$, von dem die Destillierblasen gespeist werden, und verstärken zum Teil den aus dem ersten, vom Maschinendampf erhitzten Süßwasserverdampfer $S$ heraustretenden, zum zweiten Süßwasserverdampfer gehenden Dampfstrom. Die Süßwasserverdampfer empfangen ihre Füllung aus dem noch keine Glyzerinmengen enthaltenden Kondenswasser des letzten, am Ende dor Batterie befindlichen Kaltwasserkühlers.

### Glyzerindestillationsrückstände.

Glyzerin-Destillationsrückstände — Destillationspech oder auch Goudron genannt — stellen, je nach der Beschaffenheit der Verunreinigungen destillierter Rohglyzerine, eine im kalten Zustande breiige bis steinharte Masse vor. Unterlaugen geben harten, Saponifikat- bzw. Azidifikationsglyzerine mehr weichen Teer. Neben den Verunreinigungen des im Rohglyzerin enthalten gewesenen Salzes und organischen Rückständen befinden sich noch geringe Mengen Glyzerin und Polyglyzerine. Letztere bilden sich während der Destillation des Rohglyzerins bei der hohen Temperatur, besonders unter Einwirkung der Salze bzw. Verunreinigungen auf das Glyzerin. Der Wert dieser Rückstände kann nur im Glyzeringehalte liegen. Der Teer ist die größte Verlustquelle von Glyzerin bei der Destillation; man wird trachten, diesen soweit wie tunlich abzudestillieren. In solchem glyzerinarmen Zustande ist er auch

wertlos. Man hat Glyzerinpech in früheren Jahren zur Herstellung der Schuhwichse mitverwendet, auch wurde eine geklärte und gereinigte Lösung davon für manche industrielle Zwecke gerne, weil billig, genommen, heute, wo der Teer nur wenig Glyzerin enthält, zur Hauptsache aus Salzen und Eiweißstoffen besteht, lohnt sich eine Aufarbeitung nicht mehr; man löst ihn in Wasser und läßt die Lösung weglaufen.

## Die Destillation des Protoglyzerins.

Die Destillation von Rohprotol oder Rohfermentol wurde mit überhitztem Dampf im Vakuum vorgenommen. Sie entspricht ganz der Destillation von 80 proz. Unterlaugen-Rohglyzerin. Destilliert wurde in Ruymbeke-, Feld u. Vorstmann-, Heckmann-Apparaten, sowie in Vakuum-Fettsäure-Destillierapparaten.

Die Destillate, Fraktionen, waren in der Güte, Beschaffenheit an sich ganz bedeutend verschieden und mußten, besonders glyzerinarme Fraktionen, nochmals destilliert werden. Diese Destillate waren es auch, die Trimethylenglykol in größerer Menge enthielten. Flüchtige organische Schwefelverbindungen, die zum Teil in den Fraktionen, besonders aber im Auspuff der Vakuumpumpe enthalten waren, mischten sich an der Luft mit Wasserdämpfen und überzogen, zur Erde gelangt, Metallgegenstände mit Schwefelverbindungen; mit ihrem knoblauchartigen Geruch verrieten sie die Erzeugung von Gärungs-Destillatglyzerin.

Das in der Destillierblase befindliche Blasenpech behielt bis zum Schluß der Destillation flüssige Beschaffenheit, ein glücklicher Umstand, der es ermöglichte, alles darin befindliche Glyzerin abzudestillieren. Sobald dieser Rückstand die Blase verlassen hat, erstarrt er langsam zu einer asphaltartigen Masse. Sie ist hygroskopisch. Der Hauptsache nach besteht dieses Blasenpech aus Kochsalz, Glaubersalz und Natriumsalzen organischer Säuren neben geringen Mengen von Kalk, Magnesia und Eisensalzen. Der Oxydationswert ist rund 25 %, wovon kaum 1 % auf Glyzerin zu rechnen ist. Eine wirkliche Verwendung hat das Pech nie gefunden.

100 kg Rohfermentol mit 56 % Oxydationswert ergaben

45 kg Blasenpech und
43 „ Dynamitglyzerin.

Brauchbare gute Destillate wurden mit Redestillaten verschnitten, im Vakuum auf einen Glyzeringehalt von 97 % eingedickt, mittelst einer Adsorptionskohle auf strohgelb entfärbt, gefiltert und in Eisenfässern abgefüllt den Dynamitfabriken zugesendet.

Im Aussehen ist Gärungs-Dynamitglyzerin von einem aus Fett gewonnenen Dynamitglyzerin nicht zu unterscheiden; doch sind Unterschiede sowohl in chemischer als auch in physikalischer Richtung nachzuweisen: in chemischer durch den Gehalt an Trimethylenglykol

und organischen Schwefelverbindungen, in physikalischer Richtung durch größere Viskosität und höheren Brechungsindex.

Um die Güte, Beschaffenheit des Reinprotols oder Reinfermentols zu verbessern und die Ausbeute an diesen aus Zucker zu er-

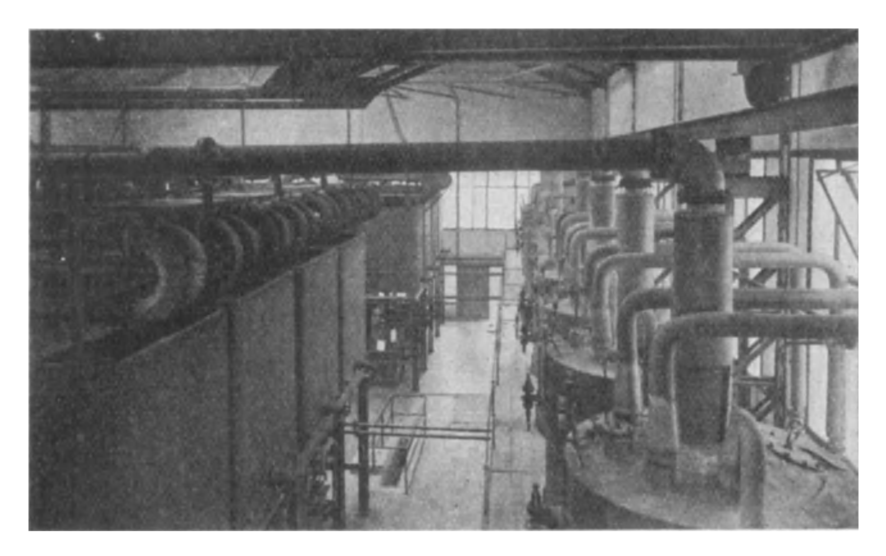


Abb. 59. Destillationsanlage für Rohfermentol.

höhen, war man sowohl in Deutschland als auch in Österreich bemüht. Hatte man doch anfangs das Rohprotol oder Rohfermentol nur auf 45 % Oxydationswert bringen können; später ergaben sich

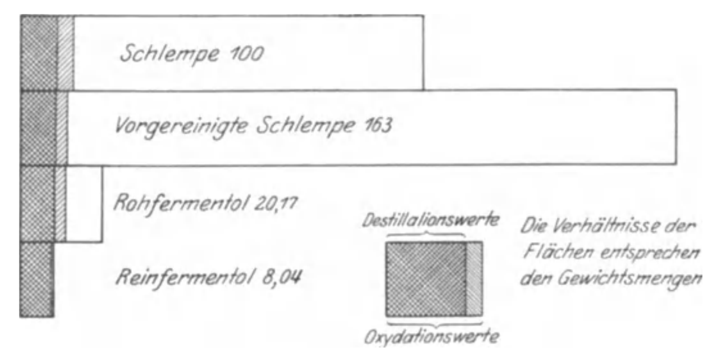



Abb. 60. Bildliche Darstellung der Aufarbeitung von Dickschlempe auf Reinfermentol.

durch Ausschalten der Nebengärungen Rohglyzerine mit einem Oxydationswert bis zu 60 %. Dabei stieg auch die Ausbeute, auf Zucker gerechnet, und die Rentabilität des Verfahrens wurde natürlich wesentlich gehoben.

Man rechnete zuletzt auf 100 kg Zucker bis zu 20 kg fertiges Dynamitglyzerin gegen 14 kg Dynamitglyzerin bei Einführung des Verfahrens.

Bei einer täglichen Erzeugung von 10000 kg Dynamitglyzerin mußten 23250 kg Rohfermentol destilliert werden.

Abb. 59 gibt den Blick auf eine Batterie von 8 Destillierblasen für Rohfermentol in den Schichtwerken.

Unter Oxydationswert (Abb. 60) ist jener Wert in Glyzerin ausgedrückt zu verstehen, der nach dem Bichromatverfahren gefunden wurde. Der Destillationswert wurde im Wege einer Laboratoriums-Vakuumdestillation gefunden.

Glyzerin, im Wege der Gärung aus Zucker gewonnen, stellt sich im Preise infolge der teuren Ausgangsstoffe und des großen Kohlenverbrauches viel zu hoch im Vergleich zu Fettglyzerin. Nach dem Kriege ist es, was nicht unerwähnt bleiben soll, der Firma Georg Schicht, Akt.-Ges. bei der Aufarbeitung der Restbestände an Reinfermentol gelungen, daraus ein chemisch reines Glyzerin herzustellen, das vom besten Fettglyzerin gleicher Sorte nicht mehr zu unterscheiden war.

## 3. Entfärben der Destillate.

Die Bleiche bezweckt bei den minderen Destillatwaren, wie Dynamitglyzerin oder destilliert gelblichen Sorten, meist nur eine Klärung, dagegen bei chemisch reiner und weißer Raffinatware vollständige Entfärbung. Die dazu benutzte Blutkohle wird erst mit Säure und dann mit Alkalien extrahiert, gewaschen und getrocknet. Die Reinheit einer solchen Blutkohle ist vorher in ihrer Wirkung auf destilliertes Glyzerin zu überprüfen, um gegen Enttäuschungen gefeit zu sein.

In neuerer Zeit wird Blutkohle durch sogenannte aktive Kohle, die unter verschiedenen Namen wie Eponit, Carbovent, carbo vegetabilis, Norit u. dgl. im Handel vorkommt, verdrängt. Es sind dies Pflanzenfasern, die unter Luftabschluß bzw. unter Zugabe von Chemikalien verkohlt und nachher durch ausgiebiges Waschen von letzteren befreit werden.

Das Bleichen erfolgt in Rührwerken (siehe Abb. 267) bei mäßiger Erhitzung des Glyzerins. Statt eines mechanischen Rührwerkes sieht man zuweilen auch solche Bleicher, wo Druckluft die zur guten Bleichwirkung erforderliche innige Durchmischung von Bleichpulver und Glyzerin bewerkstelligt. Es ist nicht unbedingt notwendig, Kupferapparate dazu zu verwenden, eiserne dienen diesem Zwecke vollkommen. Die Trennung des Glyzerins vom Bleichmittel erfolgt mittels Filterpressen, die mit baumwollenen Tüchern beschickt werden. Eine Druckpumpe befördert das vom Bleichen kommende Glyzerin durch die Filterpresse oder es läuft unter Eigendruck durch diese, dann muß das Rührwerk über die Filterpresse zu stehen kommen.

## 4. Das Schönen des Glyzerins.

Ia raffinierte und chemisch reine Glyzerine sollen farblos sein; es gibt aber Sorten, die durch Behandlung mit Entfärbungspulver sich nicht vollständig entfärben lassen, vielmehr einen gelblichen oder grünlichen Stich behalten. Solche Produkte pflegt man dann zu „schönen", indem man sie mit einem komplementären Farbstoff versetzt, d. h. mit einem violetten oder blauen oder roten. Auf diese Weise kann der gelbliche oder grünliche Stich zwar beseitigt werden; aber die Komplementärfarben bewirken nicht Farblosigkeit, sondern geben Weiß, und das ist der Grund, weshalb ein vor dem Schönen „feuriges" Glyzerin durch das Schönen seinen Glanz verliert. Außerdem sind die Farbstoffe in der großen Verdünnung, in der sie zur Verwendung kommen, nicht haltbar, so daß das geschönte Glyzerin mit der Zeit den ursprünglichen „Stich" zurückerhält. An größeren Glyzerinmengen kann man derlei Frisur stets an der schmutzig-grünen oder grauen Farbe erkennen. Da die Wirkung des Schönens nur vorübergehend ist, nach der Zersetzung des zugesetzten Farbstoffes die ursprüngliche Farbe des Glyzerins wiederkehrt, so hat man in gutgeleiteten Glyzerinfabriken das Schönen schon wieder aufgegeben. Die Farbstoffe, die da zur Verwendung kommen, sind Fuchsin, Methylviolett und andere mehr.

Geschönte Glyzerine erkennt man an der Färbenänderung, die beim Kochen mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auftritt.

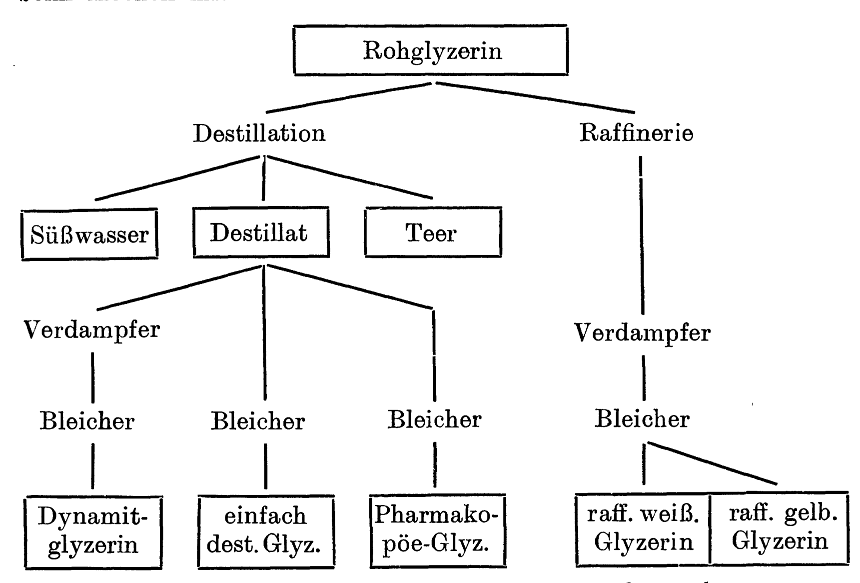
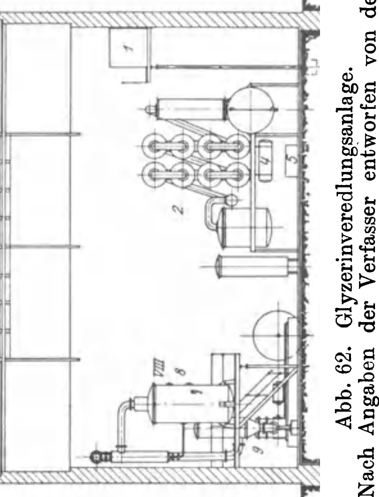
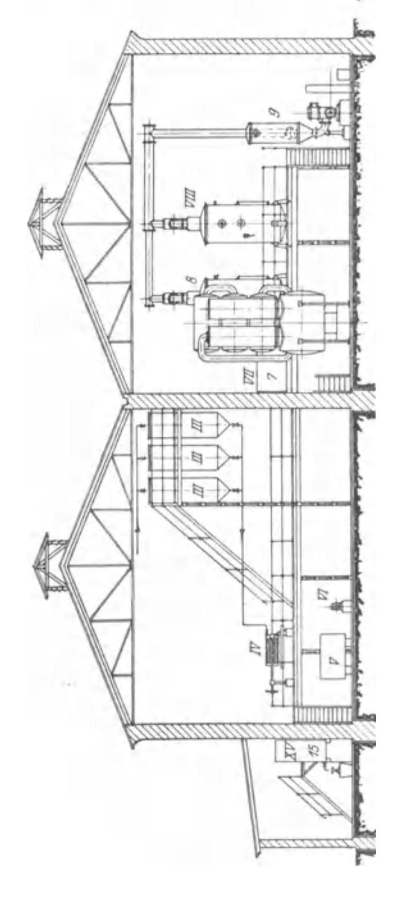



Abb. 61. Die Arbeitsgänge einer Glyzerinveredlungsanlage.

## 5. Plan einer Glyzerinveredlungsanlage.

Eine Anlage zur Glyzerinveredlung umfaßt die Raffinerie und Destillation von Rohglyzerin sowie die Apparate zur weiteren Verarbei-





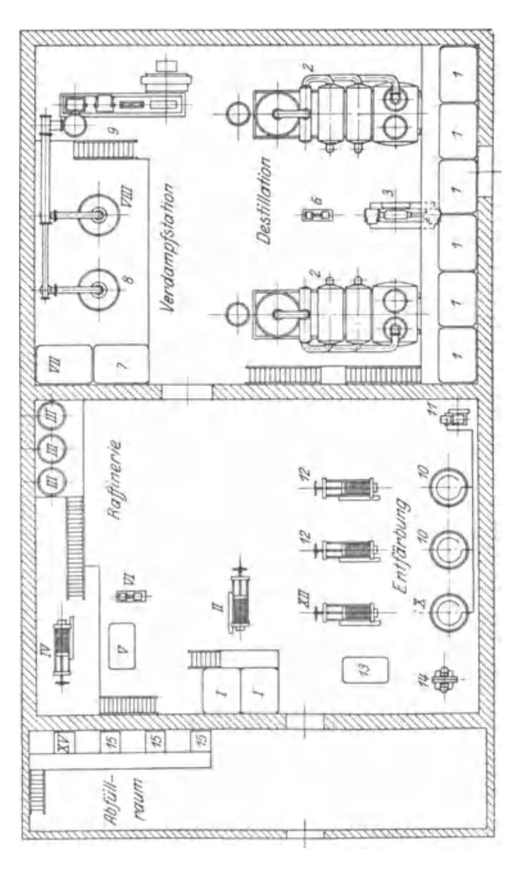



Abb. 62. Glyzerinveredlungsanlage. Nach Angaben der Verfasser entworfen von der Maschinenfabrik C. E. Rost & Co. in Dresden.

tung von Destillaten auf Dynamitglyzerin, einfach destillierte und Pharmakopöeware[1]). Graphisch lassen sich die Arbeitsgänge einer Veredlungsanlage etwa so darstellen, wie in Abb. 61 ersichtlich gemacht ist.

Die Destillate werden nach ihrer Güte geschieden; die besten werden für chemisch reines Glyzerin, die weniger guten für

---

[1]) Notwendig ist auch ein Apparat zur Herstellung von destilliertem Wasser, das nicht nur zum Vermischen der Handelssorten, sondern auch zum Reinigen der Verpackung vorhanden sein muß.

einfach destilliertes oder für Dynamitglyzerin genommen oder, um schlechtere Fraktionen doch noch einer solchen Verwendung zuführen zu können, werden sie nochmals destilliert.

Das Destillat für Dynamitglyzerin muß, abgesehen von den schon vorhandenen Qualitätsbedingungen des Nobeltestes, noch auf das dazu geforderte spezifische Gewicht gebracht werden. In einem gewöhnlichen Vakuumverdampfer, wie in Abb. 22 gezeigt, wird dem dazu bestimmten Destillate jene Temperatur gegeben, die notwendig ist, um eine Dichte von 1,2625 bei $15^{0}$ C zu erreichen.

In Abb. 62 ist der Weg des Rohglyzerins zu destilliertem Glyzerin bzw. Dynamitglyzerin in arabischen, der Weg des Rohglyzerins zu Raffinatglyzerin mit römischen Ziffern angedeutet.

1 = Vorratsbehälter für Rohglyzerin,
2 = Destillierapparat,
3 = Vakuumpumpe,
4 = Aufnahmegefäß für Destillat,
5 = Behälter,
6 = Druckpumpe,
7 = Behälter,
8 = Vakuumverdampfapparat,
9 = Vakuumpumpe,
10 = Bleicher mit dir. Schlange u. Druckluftanschluß,
11 = Kompressor,
12 = Filterpresse,
13 = Behälter,
14 = Druckpumpe,
15 = Aufnahmebehälter für fertige Destillatware (Dynamitglyzerin, einfach destilliertes und chemisch reines Glyzerin).

I = Kalkfällung,
II = Filterpresse,
III = Spodiumfilter,
IV = Filterpresse,
V = Behälter,
VI = Druckpumpe,
VII = Behälter,
VIII = Vakuumverdampfapparat,
IX = Vakuumpumpe,
X = Bleicher mit dir. Schlange u. Druckluftanschluß,
XI = Kompressor,
XII = Filterpresse,
XIII = Behälter,
XIV = Druckpumpe,
XV = Aufnahmebehälter für Raffinatware (raff. weißes u. raff. gelbes Glyzerin).

## C. Die Handelsglyzerine.

Als Deite 1866 der Glyzerinindustrie näher trat, war Glyzerin für einen großen Teil des Publikums noch ein recht unbekannter Artikel, was schon aus der häufig an ihn gerichteten Frage: „Was machen Sie mit dem Glyzerin?“ hervorgeht; aber auch in Kreisen, bei denen man einige chemische Kenntnisse voraussetzen konnte, herrschte vielfach eine unglaubliche Unkenntnis hinsichtlich dieses heute so sehr begehrten Industrieerzeugnisses, was wohl durch nichts besser illustriert wird als durch die Frage eines bekannten Potsdamer

Arztes: „Nicht wahr, Glyzerin wird aus Blei gemacht?“ — Der betreffende Herr befand sich damals in einem Alter von 50 bis 55 Jahren und hatte eine gute Praxis!

Die Glyzerinindustrie hat sich zu Anfang recht langsam entwickelt, um dafür später sich ganz erheblich auszudehnen, was sie besonders dem großen Bedarf an Dynamitglyzerin verdankt, der sich mit der Zeit eingestellt hat. Über die Weltproduktion an Glyzerin liegen leider keine statistischen Angaben vor, sondern nur Schätzungen, und die von verschiedenen Seiten angestellten Schätzungen weichen oft nicht unerheblich voneinander ab; aber auch so geben sie ein anschauliches Bild von der Entwicklung dieses interessanten Industriezweiges. Gegen Ende der siebziger Jahre gab es in Europa erst 8 Glyzerinfabriken, deren Produktion ungefähr 9000 t betrug.

Nach Schrameck[1]) betrug 1880 die Weltproduktion an Glyzerin ungefähr 10000 t und verteilte sich auf die verschiedenen Länder wie folgt:

| | |
|---|---|
| Frankreich . . . . . . . | ca. 4000 t |
| Deutschland und Österreich | „ 1500 „ |
| Amerika . . . . . . . . . | „ 1000 „ |
| Holland . . . . . . . . . | „ 900 „ |
| Rußland . . . . . . . . . | „ 900 „ |
| Belgien . . . . . . . . . | „ 800 „ |
| Italien . . . . . . . . . | „ 400 „ |
| England . . . . . . . . . | „ 300 „ |
| Spanien . . . . . . . . . | „ 100 „ |
| Portugal . . . . . . . . . | „ 50 „ |
| | ca. 9950 t. |

Nach Fahrion[2]) stellte sich die Weltproduktion an Glyzerin vor dem Kriege auf ungefähr 40000 t, wovon 26000 t aus den Stearinfabriken (Frankreich 6000 t, England 5500 t, Deutschland 3000 t, Nordamerika 3000 t, Holland, Österreich, Rußland je 2000 t) und 14000 t aus der Seifenfabrikation (England 5500 t, Frankreich 3500 t, Nordamerika 3000 t, Deutschland 2000 t) kamen. Dagegen schätzte Wichelhaus bereits 1900 den Gesamtweltverbrauch an Glyzerin auf 60000 bis 80000 t. Nach ihm stellten damals 7 deutsche Fabriken 8000 bis 10000 t Glyzerin her (zum Teil aus ausländischem Rohglyzerin), während 10 Jahre früher nach Schenkel die deutsche Produktion 5000 t betragen haben soll, von denen 3000 t aus Stearinfabriken und 2000 t aus Seifenfabriken stammten.

Schrameck[3]) gibt, mehr in Übereinstimmung mit Wichelhaus, die Weltproduktion an Glyzerin für 1909 auf 72500 t an, die sich auf folgende Länder verteilen:

---

[1]) Schrameck, Courtier assermenté au tribunal de la Seine. La glycerine, Paris 1, Place Boïeldieu.

[2]) W. Fahrion, Die Fabrikation der Margarine, des Glyzerins und Stearins, Berlin 1920, S. 80.

[3]) a. a. O., S. 21.

| | |
|---|---|
| Vereinigte Staaten | ca. 18000 t |
| Großbritannien | „ 16000 „ |
| Frankreich | „ 11000 „ |
| Deutschland | „ 7000 „ |
| Rußland | „ 4000 „ |
| Österreich | „ 3000 „ |
| Belgien | „ 2000 „ |
| Spanien und Portugal | „ 2000 „ |
| Italien | „ 2000 „ |
| Holland | „ 2000 „ |
| Südamerika | „ 1500 „ |
| Mexiko | „ 1500 „ |
| Skandinavien | „ 1000 „ |
| Schweiz | „ 500 „ |
| Australien | „ 300 „ |
| Andere, nicht genannte Länder | „ 700 „ |
| | ca. 72500 t. |

Deutschland war vor dem Kriege gezwungen, größere Mengen von Rohglyzerin einzuführen, das, nach erfolgter Raffinierung, zum nicht unerheblichen Teil wieder ausgeführt wurde. — Eine Übersicht über die Entwicklung der Ein- und Ausfuhr geben die nachstehenden Zusammenstellungen[1]):

Deutsche Ein- und Ausfuhr von Rohglyzerin:

| Jahr | Einfuhr insgesamt t | Einfuhr insgesamt Mill. Mark | Einfuhr davon aus Großbritannien | Einfuhr davon aus Rußland | Ausfuhr insgesamt t | Ausfuhr insgesamt Mill. Mark |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1900 | 6482 | 5,5 | 2670 | 715 | 186 | 0,2 |
| 1904 | 5301 | 4,0 | 1365 | 998 | 712 | 0,5 |
| 1905 | 4952 | 3,5 | 1788 | 790 | 584 | 0,4 |
| 1906 | — | — | — | — | — | — |
| 1907 | 2947 | 2,1 | — | 648 | 2141 | 1,5 |
| 1908 | 5375 | 3,7 | 1328 | 783 | 1291 | 0,9 |
| 1909 | 3530 | 5,5 | 146 | 673 | 1580 | 1,2 |
| 1910 | 4685 | 4,7 | 342 | 426 | 1688 | 1,7 |

Deutsche Ein- und Ausfuhr an gereinigtem Glyzerin:

| Jahr | Einfuhr insgesamt t | Einfuhr insgesamt Mill. Mark | Ausfuhr insgesamt t | Ausfuhr insgesamt Mill. Mark | Davon nach Südafrika t |
|---|---|---|---|---|---|
| 1900 | 1801 | 1,4 | 1386 | 1,6 | — |
| 1904 | 1443 | 1,5 | 3127 | 3,1 | 1340 |
| 1905 | 713 | 0,7 | 3513 | 3,3 | 1540 |
| 1906 | — | — | — | — | — |
| 1907 | 787 | 0,7 | 1743 | 1,6 | 447 |
| 1908 | 721 | 0,7 | 2557 | 2,4 | 559 |
| 1909 | 679 | 0,95 | 2811 | 3,3 | 656 |
| 1910 | 914 | 1,3 | 2596 | 3,8 | 102 |

[1]) Ubbelohde u. Goldschmidt, III. Bd., S. 1046.

Von den Einfuhrländern für Rohglyzerin sind außer Großbritannien und Rußland noch Frankreich und Belgien, auch Österreich und Ungarn und Argentinien zu nennen. Als Absatzgebiete für gereinigtes Glyzerin kamen neben Britisch-Südafrika, welches Glyzerin als Nitroglyzerin in seinen Minen verwendet, Belgien, Österreich-Ungarn, die Schweiz, Schweden und vor allem die Vereinigten Staaten und Japan in Betracht.

Das deutsche Glyzeringeschäft liegt leider zurzeit vollständig darnieder, und es ist wenig Aussicht vorhanden, daß es sich in absehbarer Zeit wieder belebt. Vor dem Kriege hatten die Vereinigten Staaten einen bedeutenden Glyzerinimport, der zum nicht unbedeutenden Teil aus Deutschland stammte. Durch den Krieg hat das Glyzeringeschäft in Amerika eine vollständige Umwälzung erfahren. Während der Glyzerinimport vor dem Kriege im Jahre 10 bis 20000 t betrug, sank er 1919 auf ca. 500 t. Er betrug in den Jahren 1914 bis 1919

in den am 30. Juni endigenden Fiskaljahren:

| | |
|---|---|
| 1914 | 18205 tons |
| 1915 | 8810 „ |
| 1916 | 5310 „ |
| 1917 | 2051 „ |
| 1918 | 937 „ |
| 1919 | 585 „ |

Der Glyzerinexport betrug 1918 10500 t und 1919 6500 t und die Erzeugung an Rohglyzerin 1917 35000 t.

Japan besaß vor dem Kriege überhaupt keine Glyzerinfabrikation und war ein guter Abnehmer für deutsches Glyzerin. Während des Krieges hat die japanische Regierung sich veranlaßt gesehen, die Glyzerinfabrikation in die Hand zu nehmen, und heute dürfte Japan mehr Glyzerin produzieren, als es benötigt.

Unter solchen Umständen hat die deutsche Glyzerinindustrie einen schweren Stand, um so mehr, als es ihr an geeignetem Rohmaterial mangelt und es ihr bei dem Tiefstand unserer Valuta schwer wird, dieses preiswert zu beschaffen. Gute Neutralfette werden von der Speisefetterzeugung aufgekauft, welche Fabriken wiederum zu annehmbarem Preise ihre Abfallfette in großen Mengen an die Seifenfabriken abgeben. Diese Art Fette besitzen nur mehr 30—40 % Neutralfette, die eine Spaltung nicht lohnen. Im Wege der Unterlaugenaufarbeitung geht den Seifensiedereien durch die Seife von dem in solchem Abfallfett angelieferten Glyzerin (Neutralfett) noch die Hälfte verloren. Es ist daher erklärlich, wenn bei dem Aufschwung der Margarineindustrie unser Glyzerinexport sich verringert. In bezug auf Einrichtungen zur Gewinnung und Raffinierung von Glyzerin und die Erfahrungen, die es in der Glyzerinfabrikation erworben hat, steht Deutschland mit an der Spitze.

## 1. Die raffinierten und destillierten Glyzerine des Handels.

Von **raffinierten** oder, wie sie jetzt vielfach genannt werden, industriellen Glyzerinen werden noch wie in den Anfängen der Glyzerinfabrikation drei Qualitäten hergestellt, die als Ia, IIa und IIIa, bezeichnet werden. Das Ia raffinierte Glyzerin muß vollkommen farblos sein; aber es braucht nicht absolut geruchlos zu sein und kann Alkali-Salze und gewisse Verunreinigungen enthalten, nur muß es kalkfrei sein und niedrigen Aschengehalt haben. Es wird meist mit einer Stärke von 24 und 28° Bé gehandelt. Der Transport erfolgte früher im Inland allgemein in Glasballons; heute ist man wegen der hohen Bruchversicherung vielfach von diesen abgekommen und versendet raffinierte und destillierte Glyzerine in Blechballons von 50 und 100 kg Inhalt und in Blechkanistern von 10 oder 25 kg Inhalt.

Das Ia raffinierte Glyzerin findet Verwendung in der Textilindustrie, zur Herstellung von Buchdruckwalzenmasse, Hektographenmasse, Stempelfarben, Kopiertinte und zu vielen anderen technischen Zwecken.

Die Toiletteseifenfabrikation verlangt zur Herstellung von Transparentseifen ein farbloses Glyzerin, das kalkfrei ist, damit nicht Trübungen in der Seife entstehen, das aber nicht destilliert zu sein braucht. Meist wird ein Ia raffiniertes Glyzerin in Stärke von 24 bis 28° Bé verwendet.

Das IIa raffinierte Glyzerin ist kalkfrei, gelblich und pflegt noch weniger rein zu sein als die Ia Qualität. Dasselbe ist eine nicht vollkommen entfärbte Ware, welche in dieser Beziehung der raffinierten Ware Ia natürlich nachsteht, dementsprechend auch billiger ist und für viele Zwecke angewendet wird, bei denen die Farbe nicht hinderlich ist. Es wird mehr als 24grädiges, weniger als 28grädiges gehandelt. Es findet ausgiebig in der Textilindustrie und Hektographenmassen-Herstellung, aber auch zu vielen anderen technischen Zwecken Verwendung, bei denen es nicht so genau auf die Farbe ankommt. Der Versand erfolgte früher auch allgemein in Glasballons, heute meist in Blechballons oder in ausgepichten Holz- oder verzinkten Eisenfässern.

Das IIIa raffinierte Glyzerin ist ausgesprochen gelb bis braun. Es findet besonders in Stärke von 16 bis 18° Bé. zum Füllen von Gasuhren Verwendung, in stärkerer Konzentration vielfach in der Textilindustrie und zu mannigfachen anderen technischen Zwecken. Der Versand erfolgt wie bei der IIa Qualität, doch vorwiegend in Holzbarrels und Eisenfässern.

Von den Blechkanistern werden von den kleineren gewöhnlich 2 in einer Kiste, von den größeren je 1 in einer Kiste versendet. Die eisernen Fässer werden auch in zwei Größen verwendet, mit ungefähr 250 und 500 kg Inhalt.

Von den handelsüblichen Glyzerinsorten werden chemischreine Glyzerine, einfach destillierte und die raffinierten

Glyzerine nach Baumégraden gehandelt, denen ein geringeres spezifisches Gewicht zugrunde liegt, als ihnen entsprechen müßte. So wird z. B. ein Raffinatglyzerin von 28° Bé mit dem spezifischen Gewicht 1,230 bei 15° C statt 1,241 in den Handel gebracht. In neuerer Zeit ist man von dem Mitschleppen der Bé-Grade etwas abgekommen und setzt in die Preislisten zur Gattung nur noch das spezifische Gewicht.

Um das Verhältnis des spezifischen Gewichtes zu den Baumégraden studieren zu können, seien den gangbarsten Dichten die dazu gehörigen handelsüblichen Baumégrade gegenübergestellt:

31° Bé = 1,260
30° „ = 1,250
28° „ = 1,230
26° „ = 1,210
24° „ = 1,190
18° „ = 1,140
16° „ = 1,120.

Mit einem spezifischen Gewicht von 1,26 werden nur destillierte Glyzerine gehandelt.

Die **destillierten Glyzerine** sind, wie schon früher erwähnt, die reinsten Glyzerine des Handels. In ihrer Farbe schwanken sie von farblos bis gelblich. Theoretisch sollten sie, wie auch schon gesagt, frei von organischen Fremdkörpern und anorganischen Bestandteilen sein. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt die nachstehende Tabelle, die eine Anzahl Analysen von Handelsglyzerinen enthält, die als chemisch rein bezeichnet und im Laboratorium von Lewkowitsch[1]) untersucht worden sind. Die Glyzerine sind nach dem Betrag des organischen Rückstandes geordnet.

| Nr. | Rückstand bis 160° C % | Asche % | Organischer Rückstand % |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,03033 | 0,00603 | 0,0243 |
| 2 | 0,0276 | 0,00300 | 0,0246 |
| 3 | 0,0377 | 0,005 | 0,0327 |
| 4 | 0,0498 | 0,0138 | 0,0360 |
| 5 | 0,0452 | 0,0081 | 0,0371 |
| 6 | 0,0509 | 0,0066 | 0,0443 |
| 7 | 0,0656 | 0,0139 | 0,0517 |
| 8 | 0,0748 | 0,0140 | 0,0738 |
| 9 | 0,0905 | 0,0154 | 0,0751 |
| 10 | 0,1047 | 0,0190 | 0,0857 |
| 11 | 0,1236 | 0,0305 | 0,0931 |
| 12 | 0,1621 | 0,0183 | 0,1438 |
| 13 | 0,8060 | 0,2090 | 0,5970 |

Die ersten 6 Proben ausschließlich Probe 4 verdienen die Bezeichnung chemisch reines Glyzerin, die übrigen 7 sind nicht als

[1]) Lewkowitsch, Fett- u. Ölind., Braunschweig 1902, Tab. 75.

solche zu bezeichnen und nicht für pharmazeutische Zwecke verwendbar. Die letzte ist als durchaus minderwertig zu benennen. Die Proben 11 und 12 genügen schon nicht mehr den Ansprüchen der Dynamitfabrikation.

Man unterscheidet bei Destillatglyzerinen doppelt destilliertes oder chemisch reines Glyzerin, einfach destilliertes und zwar farblos und gelblich. Letzteres bildet in einer Konzentration mit einem spezifischen Gewicht über 1,26 das Dynamitglyzerin. In einer Konzentration von 28° Bé eignet es sich für viele Zwecke, bei denen nicht absolute Farblosigkeit erforderlich ist.

Das chemisch reine Glyzerin muß den Vorschriften der Pharmakopöe genügen. Diese Vorschriften sind nicht in allen Ländern gleich, weshalb wir weiter unten die Pharmakopöevorschriften verschiedener Länder mitteilen.

Gehandelt wird das destillierte Glyzerin meist in Stärken von 28 bis 31° Bé und zwar nach Landsberger[1]) in:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Deutschland und Skandinavien vorzugsweise als . . . . . . . . . | 31° Bé | = | spez. Gew. | 1,260 |
| | 30° „ | = | „ „ | 1,250 |
| | 28° „ | = | „ „ | 1,230 |
| Österreich und Ungarn vorzugsweise als | 30° „ | = | „ „ | 1,250 |
| | 28° „ | = | „ „ | 1,230 |
| | 26° „ | = | „ „ | 1,210 |
| Frankreich, Italien, Spanien, Portugal als | 30° „ | = | „ „ | 1,260 |
| | 28° „ | = | „ „ | 1,240 |
| Großbritannien und Irland als . . . . | — | | „ „ | 1,260 |
| China und Japan . . . . . . . . . . | 30° „ | = | „ „ | 1,250 |
| | 28° „ | = | „ „ | 1,230 |

Das einfach destillierte weiße Glyzerin soll geruchlos sein, kann aber geringe Spuren von Verunreinigungen, wie Chloride und Arsen, enthalten; der Aschengehalt, den es beim Verglühen hinterläßt, darf jedoch keinen Zweifel lassen, daß man es mit einem destillierten Glyzerin zu tun hat. Auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat darf nur eine leichte Trübung, aber kein Niederschlag erfolgen.

Daß alles im Handel befindliche chemisch reine Glyzerin doppelt destilliert wird, ist ziemlich unwahrscheinlich. Nach heutigen Erfahrungen ist bei Verarbeitung von gutem Saponifikatglyzerin und sorgfältig geleiteter Destillation eine wiederholte Destillation nicht unbedingt erforderlich; man erhält vielmehr schon bei einmaliger Destillation ein Glyzerin, das den Vorschriften der Pharmakopöe genügt. Der Versand erfolgt von 10—100 kg in Blechgefäßen, darüber hinaus in verzinkten Eisenfässern.

Das sogenannte Dynamitglyzerin ist einmal destilliertes Glyzerin, das fast wasserfrei sein muß und nur wenig Verunrei-

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3, S. 96.

nigungen enthalten, aber von gelblicher Farbe sein darf. Die genauen Vorschriften, welche die Dynamitfabriken für die Beschaffenheit des von ihnen verarbeiteten Glyzerins geben, lassen wir weiter unten folgen. Der Transport des Dynamitglyzerins erfolgt ausschließlich in verzinkten Eisenfässern.

Die wäßrigen Lösungen von Dynamitglyzerin sind die einfach destilliert gelben Glyzerine.

## 2. Dynamitglyzerin.

Infolge der Gefahr, der eine Dynamitfabrik ausgesetzt ist, wenn sie unreines Glyzerin verarbeitet, werden gewöhnlich zwischen Käufer und Verkäufer die Bedingungen kontraktlich festgelegt, denen ein für die Herstellung von Dynamit bestimmtes Glyzerin entsprechen muß. Nachstehend lassen wir eine von Lewkowitsch[1]) zusammengestellte Spezifikation dieser Bedingungen folgen.

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht des Glyzerins, das zur Dynamitfabrikation dienen soll, darf nicht weniger als 1,261 bei 15,5° C betragen. In manchen Kontrakten wird die hydrostatische Wage als maßgebend für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes angegeben; doch ist bei Verwendung eines Pyknometers eine viel genauere und raschere Feststellung desselben möglich. Die Prüfung auf das spezifische Gewicht ist von großer Wichtigkeit, da ein hoher Prozentsatz an Reingehalt nach den chemischen Untersuchungsmethoden vorgetäuscht werden kann, wenn das Glyzerin Trimethylenglykol enthält[2]). Die Anwesenheit dieser Verbindung wird durch ein niedriges spezifisches Gewicht angedeutet, wenn der Prozentgehalt an Glyzerin gleichzeitig scheinbar sehr hoch ist. Barton[3]) hat deshalb vorgeschlagen, das Glyzerin während zwei Stunden auf 225 bis 230° C zu erhitzen und danach das spezifische Gewicht nochmals zu bestimmen. Das nun gefundene spezifische Gewicht nennt er das „permanente spezifische Gewicht". Das permanente spezifische Gewicht wird jedoch stets höher sein als das spezifische Gewicht der ursprünglichen Probe, da sich bei dem Erhitzen die letzten Spuren von Wasser verflüchtigen. Das Trimethylenglykol (Siedepunkt 214 bis 217° C) wird hierbei wahrscheinlich zum größten Teile abdestilliert.

Kalk, Magnesia und Tonerde dürfen nicht vorhanden sein.

Chlor, Chloride dürfen nur in Spuren vorhanden sein. 1 ccm Glyzerin, mit 2 ccm Wasser verdünnt, darf auf Zusatz von Silbernitratlösung keine stark milchige Trübung geben. Nach Lewkowitsch tritt, wie er durch Versuche an zahlreichen Mustern Dynamitglyzerin festgestellt hat, die Trübung ein, wenn der Gehalt an Chloriden (als NaCl ausgedrückt) zwischen 0,025 und 0,01 %

---

[1]) Chem. Technol. u. Analyse, Bd. 2, S. 708.
[2]) Vgl. S. 18 u. 67.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, S. 516.

liegt. Die quantitative Bestimmung der Chloride ist bei der Handelsanalyse unnötig.

Arsen. Nur Spuren von Arsen sind zulässig. Die Gutzeitsche Reaktion, selbst wenn Quecksilberchlorid statt Silbernitrat angewendet wird, und auch die Marshsche Probe sind nach Lewkowitsch zu scharf. Das zu untersuchende Glyzerin wird mit einer sehr geringen Menge Ammoniak gerade alkalisch gemacht und nun Silbernitrat zugesetzt. Eine gelbliche Trübung darf nicht bemerkbar sein. Man muß sich vor einem Überschuß von Ammoniak hüten, da arsenigsaures Silber in Ammoniak löslich ist.

Organische Fremdstoffe. 1 ccm der Probe wird mit 2 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen einer 10proz. Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb 10 Minuten darf sich das Glyzerin weder schwärzen noch bräunen.

Gesamtrückstand. Eine genau abgewogene Probe wird im Trockenofen langsam auf 160° C erhitzt. Schnelles Erhitzen führt zur Bildung von Polyglyzerinen, die dann den Rückstand zu hoch erscheinen lassen. Am besten verfährt man so, daß man von Zeit zu Zeit das Glyzerin in der Platinschale mit einigen Tropfen Wasser anfeuchtet und so mit den Wasserdämpfen verflüchtigen läßt. Der Versuch ist beendet, wenn man Gewichtskonstanz erreicht hat. Der Gesamtrückstand darf nicht mehr als 0,25 % betragen. Durch Verglühen und Zurückwägen erhält man den Aschengehalt und aus der Differenz den Prozentgehalt an organischen Verunreinigungen.

Freie Säuren. Das Glyzerin darf blaues Lackmuspapier nicht röten. Flüchtige Fettsäuren, wie Buttersäure, werden am schnellsten durch den Fruchtäthergeruch nachgewiesen, der sich beim Erhitzen der Probe mit Alkohol und reiner konzentrierter Schwefelsäure bemerkbar macht. Beim Durchleiten von Dämpfen von salpetriger Säure durch das Glyzerin sollen sich keine Flocken ausscheiden. Man will damit angeblich die Abwesenheit von Ölsäure konstatieren.

Eine andere Methode zum Nachweis von höhereren Fettsäuren besteht darin, daß man 1 ccm des Glyzerins mit Wasser verdünnt und Salzsäure zusetzt. Bei Anwesenheit von Fettsäuren tritt eine Trübung auf.

Nitrierungs- und Scheidungsprobe. Ein Glyzerin kann sich in den vorher aufgeführten Proben vollkommen stichhaltig erweisen und trotzdem für die Fabrikation von Nitroglyzerin untauglich sein. Die Brauchbarkeit muß daher durch eine Probenitrierung festgestellt werden: 375 g eines Salpetersäure-Schwefelsäuregemisches (bereitet durch Mischen eines Gewichtsteiles rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 mit zwei Gewichtsteilen reiner konzentrierter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,845), das man zuvor in einem verschlossenen Gefäße hat erkalten lassen, werden in einem Becherglase von etwa 500 ccm Inhalt ab-

gewogen. Ein Thermometer, das während der Nitrierung als Rührer dient, wird hineingestellt und das Becherglas in ein geräumiges, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß gebracht. In diesem zirkuliert durch einen starken Gummischlauch, der sorgfältig an die Wandung des Kühlgefäßes gelegt wird, ein Strom kalten Wassers, so daß das Kühlwasser über den Rand des Gefäßes hinwegläuft. Es ist dringend darauf zu achten, daß der Gummischlauch sicher am Leitungshahn befestigt ist, wenn die Nitrierung in seiner Nähe ausgeführt wird, da es leicht vorkommen kann, daß infolge eines plötzlichen Druckwechsels im Wasserleitungsrohr der Gummischlauch abgeschleudert wird. Spritzt dann etwas Wasser in das Nitriergefäß, so kann die Temperatur leicht bis zum Explosionspunkt steigen. Es ist daher auch am sichersten, ein dünnwandiges Becherglas zu benutzen, das man im Augenblick der Gefahr rasch mit dem Thermometer durchstoßen kann.

Wenn die Temperatur des Säuregemisches auf etwa 12 bis 15° C gefallen ist, läßt man 50 g des zu untersuchenden Dynamitglyzerins, das man zuvor in einem mit Ausguß versehenen Becherglase abgewogen hat, tropfenweise in die Säure fallen unter fortwährendem Umrühren mit dem Thermometer, dessen Stand nach Zusatz jedes einzelnen Tropfens beobachtet wird. Da diese Operation nicht ungefährlich ist, ist es für den Ungeübten am besten, sich die Einzelheiten zeigen zu lassen. Ist dies nicht möglich, dann verfährt man langsam, genau wie beschrieben, d. h. man rührt fortwährend um, damit auch nicht eine lokale Erwärmung eintritt, und setze nie einen weiteren Tropfen Glyzerin zu, bevor nicht die Temperatur unter 25° C gefallen ist. Die Temperatur von 30° C darf nie überschritten werden.

Ist alles Glyzerin in die Säure eingetragen, so wird noch weiter gerührt, bis die Temperatur auf 15° C gefallen ist, und dann das Gemisch von Nitroglyzerin und Säure in einen vollständig trocknen Scheidetrichter übergeführt. Man verfährt am sichersten in der Weise, daß man den Scheidetrichter vorher mit konzentrierter Schwefelsäure ausspült.

Wenn das Glyzerin gut war, so scheidet sich das Nitroglyzerin rasch über dem Säuregemisch als eine ölige, etwas trübe Schicht aus. Je schneller die Scheidung in zwei, durch eine scharfe Grenzlinie markierte Schichten stattfindet, um so besser ist das Glyzerin. Wenn Schleim oder Flocken im Nitroglyzerin schweben, oder wenn die Scheidung nicht innerhalb 5 bis 10 Minuten erfolgt, oder gar, wenn die Scheidungslinie infolge einer wolkigen Zwischenschicht undeutlich ist, so ist das Glyzerin zur Dynamitfabrikation nicht brauchbar. Wenn ein sehr schlechtes Glyzerin vorliegt, kann man überhaupt keine Scheidungsgrenze erkennen, und das Nitroglyzerin erscheint wie von einem Zellengewebe durchsetzt, welches erst nach vielen Stunden niederfällt. Ein solches Muster ist natürlich zu verwerfen.

Infolge der mit der Ausführung verbundenen Gefahr haben die Handelschemiker allmählich auf Herabsetzung der in Arbeit zu

nehmenden Menge gedrängt, und manche Analytiker nehmen nur 15 g für die Einwage. Diese Menge sollte jedoch als die zulässig niedrigste angesehen werden, da die durch die Nitroproben gelieferten Angaben ganz unzuverlässig werden, wenn man nur 10 g Glyzerin in Arbeit nimmt.

Eine quantitative Bestimmung des Glyzerins kann mit der Nitrierungsprobe verbunden werden, wenn man die Ausbeute an Nitroglyzerin feststellt. In diesem Falle muß natürlich die Menge des in Arbeit genommenen Glyzerins genau bekannt sein, was man am besten durch Zurückwiegen des Becherglases feststellt. Gefährlich ist es, die letzten Reste des Glyzerins mit dem Gemisch von Nitroglyzerin und Säuren auszuspülen. Wenn die Scheidung des Nitroglyzerins im Scheidetrichter stattgefunden hat, wird das Säuregemisch möglichst vollständig abgezogen und das Nitroglyzerin vorsichtig umgeschwenkt, ohne jedoch zu schütteln, damit an der Wandung haftende Säuretropfen sich in eine Masse sammeln, die nun auch wieder abgezogen wird. Man wäscht das Nitroglyzerin mit etwas warmem Wasser (35 bis 40° C), dann ein- oder zweimal mit einer 20 proz. Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser. Das Nitroglyzerin wird in eine 100-ccm-Bürette gegeben, in der sich das mit übergeführte Wasser oben abscheidet. Die Anzahl ccm wird abgelesen und mit 1,6, dem spezifischen Gewicht des Nitroglyzerins multipliziert, wodurch das Gewicht des Nitroglyzerins erhalten wird. Zur Kontrolle bestimmt man das spezifische Gewicht des erhaltenen Nitroglyzerins. Man kann natürlich auch das Nitroglyzerin vom Wasser in der Bürette abziehen und (nach Filtrieren über Salz) direkt wiegen. Es ist selbstverständlich, daß das so erhaltene Resultat nur einen Näherungswert gibt. Dieser ist jedoch für die Zwecke der technischen Analyse vollständig ausreichend. Die Ausbeute an Nitroglyzerin sollte zum mindesten 207 bis 210 % betragen, je mehr, desto besser. Die in den Waschwässern enthaltene Menge Nitroglyzerin (die im großen durch die sogenannte Nachscheidung gewonnen wird) wird vernachlässigt. Die theoretische Ausbeute an Nitroglyzerin beträgt 246,7 %.

Das erhaltene Nitroglyzerin wird am besten zerstört, indem man im Hofe (nicht zu nahe an einem Gebäude) eine nicht zu dicke Schicht trockenen Sägemehls ausbreitet, und das Nitroglyzerin aus einem Scheidetrichter in dünnem Strahl zulaufen läßt, indem man die Sägemehlschicht entlang geht, damit keine Lache entsteht. Wenn man dann ein angezündetes Streichholz dem einen Ende des mit Nitroglyzerin getränkten Sägemehls nähert, brennt die Masse langsam und ohne Gefahr ab. Die abgezogenen Säuren zerstört man am besten ebenfalls in ähnlicher Weise. — Wenn die Säuren auf das Sägemehl tropfen, tritt häufig eine heftige Reaktion ein; hiermit ist jedoch keine Gefahr verbunden, falls man das Nitroglyzerin sorgfältig abgeschieden hat.

**Der Nobel-Test.** In Deutschland sind in erster Linie die von der Dynamit-A. G. vorm. Alfred Nobel & Co. in Hamburg für

Dynamitglyzerin aufgestellten Qualitätsbedingungen, der sogen. Nobel-Test, maßgebend. Sie lauten:

Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht soll nicht weniger als 1,262 bei $\frac{15,5^0\ C}{15,5^0\ C}$ sein.

Reaktion. Das Glyzerin muß gegen Lackmuspapier neutral reagieren.

Farbe und Geruch. Das Glyzerin muß von heller Farbe sein, und darf bei 100⁰ C keinen unangenehmen Geruch haben.

Reinglyzeringehalt. Das Glyzerin darf nicht weniger als $98^1/_2\ ^0/_0$ Reinglyzerin enthalten, welches nach der Internationalen Standard-Azetin-Methode 1911 für Rohglyzerin bestimmt wird.

Feuchtigkeit. Das Glyzerin darf nicht mehr als 1,5 $^0/_0$ Feuchtigkeit enthalten, festgestellt nach der Internationalen Standard-Methode für Rohglyzerin 1911.

Chloride. Das Glyzerin darf nicht mehr als 0,01 $^0/_0$ Chloride enthalten, berechnet als NaCl.

Asche. Der Aschengehalt darf nicht mehr als 0,05 $^0/_0$ betragen.

Ammoniaksilbernitrat-Prüfung. Wenn 10 ccm einer 10 proz. Lösung von Glyzerin mit 10 ccm einer 10 proz. Ammoniaklösung gemischt, und 10 ccm einer 10 proz. Silbernitratlösung hinzugefügt werden, die Mischung sodann auf $60^0$ erhitzt und 10 Minuten der Dunkelheit ausgesetzt wird, so darf keine wahrnehmbare Reduktion von Silber eintreten.

Verseifungswert. Der Verseifungswert, welcher wie folgt festgestellt wird, darf 0,1 $^0/_0$ $Na_2O$ nicht überschreiten.

100 g des Musters werden in einem Fläschchen gewogen, 3 ccm Normal-Natronlauge und 200 ccm kochenden Wassers frei von $CO_2$ hinzugefügt, das Fläschchen wird dicht verkorkt und eine Stunde lang auf ein kochendes Wasserbad gestellt, dann abgekühlt und der Überschuß von Alkali mit Normalsäure zurücktitriert, wobei Phenolphthalein als Indikator benutzt wird.

**Der Aetna Standard.** Zu den maßgebenden Firmen der Glyzerinverbraucher in den Vereinigten Staaten gehörte früher die Aetna Explosives Company. I. Fred. Hinkley hat 1904 in „Soap Gazette and Perfumer" den „Aetna Standard for refined Glycerine" veröffentlicht. Diese Firma ist kürzlich in Liquidation getreten und hat ihre Glyzerinbestände an die Hercules Powder Co. in Welmington verkauft. Bei der genannten Firma gelten die folgenden Vorschriften für Dynamitglyzerin:

Spezifisches Gewicht: nicht weniger als 1,262 bei $\frac{15^0}{15^0}$.

Geruch: schwach, kein schlechter Geruch.

Farbe: nicht dunkler als strohgelb.

Säuregehalt: wenn 50 ccm Glyzerin mit 100 ccm kohlensäurefreiem destilliertem Wasser vermischt und ca. $^1/_2$ ccm Phenolphthaleinlösung (5 g auf 1 l 50proz. Alkohol) zugesetzt werden, so darf zur Neutralisation nicht mehr als 0,30 ccm Normalsalzsäure oder 0,30 ccm Normalnatronlauge erforderlich sein.

Asche: nicht über 0,10 $^0/_0$.

Chlor: nicht über 0,01 $^0/_0$, berechnet aus einer volumetrischen Bestimmung des Chlors in der wässerigen Lösung des Verbrennungsrückstandes.

Silberprobe: 10 ccm des Glyzerins, vermischt mit dem gleichen Volumen einer 10proz. Silbernitratlösung und dann ins Dunkle gestellt, darf innerhalb 10 Minuten weder einen Niederschlag geben noch die Flüssigkeit dunkel färben.

Durchschnittsmuster müssen bei Ankunft der Wagenladungen gezogen werden, und sorgfältig ausgeführte Analysen schaffen die Gewißheit, daß das Glyzerin obigen Bedingungen entspricht.

Der Chefchemiker der Hercules Powder Co. erwähnt schließlich noch, daß die Herstellung und Raffinierung des Dynamitglyzerins von den Glyzerinfabriken so sorgfältig gehandhabt wird, daß Klagen über die Beschaffenheit äußerst selten vorkommen. — Was bei obiger Vorschrift über die Lieferung von Dynamitglyzerin dem Nobeltest gegenüber auffällt, ist die Hinweglassung der Bestimmung bzw. Höhe des Reinglyzerins. Ein Destillatglyzerin von obiger Reinheit und Dichte entspricht einem gewissen Reinglyzeringehalte, der sich nicht durch andere Körper vortäuschen läßt, ohne die allgemeine Vorschrift zu übergehen.

## 3. Pharmakopöeglyzerin.

Nach dem Urteil von J. Kellner[1]) besitzen wir ein absolut chemisch reines Glyzerin nicht, wir kommen einem solchen nur nahe. Man braucht ja nur einmal Einblick zu nehmen in die Pharmakopöevorschriften der verschiedenen Länder und selbst, wenn diese erreicht werden, so sind oder können noch immer Spuren von Fremdstoffen organischer Natur darin vorhanden sein, die alle zu erfassen uns heute gar nicht möglich ist. Chemisch reine Glyzerine, auch wenn diese den Anforderungen der Pharmakopöevorschriften entsprechen, müssen auch physikalischen Prüfungen standhalten wie Viskositäts- und Refraktometermessungen. Was dagegen die in den einzelnen Pharmakopöevorschriften verschieden vorgeschriebene Dichte mit der Qualität, chemisch rein, zu tun hat, ist unerklärlich. Einstweilen bezeichnen wir als „chemisch rein" ein Glyzerin, das den Vorschriften der Pharmakopöe entspricht. Da die Vorschriften der Pharmakopöen der verschiedenen Länder nicht genau dieselben sind, bringen wir

[1]) Zeitschr. d. deutsch. Öl- u. Fettind. 1920, 44, S. 677.

nachstehend die Vorschriften einer größern Anzahl von Pharmakopöen zur Kenntnis.

## a) Deutsche Pharmakopöe.

Das Deutsche Arzneibuch, V. Aufl., 1910 schreibt vor: Klare, farblose, süße, sirupartige Flüssigkeit, die bei großen Mengen einen schwach wahrnehmbaren, eigenartigen Geruch besitzt und in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Ätherweingeist, nicht aber in Äther, Chloroform und fetten Ölen löslich ist und Lackmuspapier nicht verändert.

Spez. Gew. 1,225 bis 1,235.

Verreibt man einige Gramm Glyzerin zwischen den Händen, so darf kein Geruch wahrnehmbar sein.

Eine Mischung von 1 ccm Glyzerin und 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb einer Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Die wässerige Lösung (1 + 5) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetalle) noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), Silbernitratlösung (Salzlösung), Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) oder Kalziumchloridlösung (Oxalsäure) verändert werden. Die wässerige Lösung (1 + 5) darf nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch Kaliumferrozyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze).

5 ccm Glyzerin müssen, in offener Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, bis auf einen dunklen Anflug verbrennen (fremde Beimengungen, Rohrzucker); bei weiterem Erhitzen darf kein oder ein nur unwägbarer Rückstand hinterbleiben. Wird eine Mischung von 1 ccm Glyzerin und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt, so darf sie sich nicht gelb färben (Akrolein); wird sie nach dem Entfernen vom Wasserbad sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so darf innerhalb 5 Minuten weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung eintreten (reduzierende Stoffe).

Die Mischung von 1 ccm Glyzerin und 1 ccm Natronlauge darf beim Erwärmen im Wasserbade sich weder färben (Traubenzucker) noch Ammoniak (Ammoniumverbindungen) oder einen Geruch nach leimartigen Stoffen entwickeln.

Wird eine Mischung von 50 ccm Glyzerin, 50 ccm Wasser und 10 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt, so müssen zum Neutralisieren der abgekühlten Flüssigkeit mindestens 4 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure erforderlich sein, Phenolphthalein als Indikator (Fettsäureester).

5 ccm Glyzerin dürfen sich beim Kochen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure nicht gelb färben (Schönungsmittel).

## b) Österreichische Pharmakopöe.

Die Österreichische Pharmakopöe gibt die folgenden Vorschriften:

Glycerinum. Glyzerin [$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$], Mol. Gew. 92,064.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften: Klare, geruchlose und farblose, sirupdicke Flüssigkeit von süßem Geschmack und neutraler Reaktion. Zur Prüfung auf Farblosigkeit und Klarheit betrachte man es in einem Standzylinder aus weißem Glase durch eine dicke Schicht gegen weißes Papier. Löslich in jedem Verhältnis mit Wasser und Weingeist, unlöslich in Äther und Chloroform.

Reinheitsproben. Spez. Gew. 1,25, das nach den Angaben des allgemeinen Teiles mit dem Piknometer bei 15° zu bestimmen ist. Das spezifische Gewicht von 1,25 entspricht einem Gehalt von 5% Wasser, wasserfreies Glyzerin besitzt das spez. Gew. 1,264. Es ist dadurch minimal ein Gehalt von 95% Glyzerin gefordert.

Gehalt an Säuren oder Alkalien: Eine Lösung in dem gleichen Volumen Wasser darf zugetropfter Lackmustinktur weder ausgesprochen rote noch blaue Färbung verleihen, der violette Farbenton muß bestehen bleiben.

Schwermetalle: Man löse 10 ccm Glyzerin in 50 ccm Wasser. Von dieser Lösung 1 : 5 sind je 10 ccm zu den folgenden Proben zu verwenden. Auf Zusatz starken Schwefelwasserstoffwassers darf keinerlei Färbung oder Fällung erfolgen. Braunfärbung würde Kupfer oder Blei zeigen. Mit Schwefelammonium darf weder eine Veränderung der gelben Farbe des Schwefelammonium noch eine Trübung eintreten.

Ein grüner Stich, würde auf Spuren von Eisen deuten.

Schwefelsäure: Auf Zusatz von 1 ccm Bariumnitratlösung darf nach längerem Stehen keine weiße Trübung entstanden sein.

Kalksalze: Mit Ammoniumoxalat wie bei Schwefelsäure zu prüfen.

Chloride: Mit 1 ccm Silbernitratlösung darf nach einiger Zeit höchstens eine weiße Opaleszenz auftreten. Spuren sind gestattet.

Arsen: 1 ccm Glyzerin wird mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt. Vergleicht man die Lösung nach 1 Stunde mit einer mit Wasser ebenso verdünnten Zinnchlorürlösung durch die Länge des Probierrohres gegen weißen Hintergrund, so darf keine dunklere Färbung der Glyzerinlösung bemerkbar sein. Das elementar ausgeschiedene schwarze Arsen erzeugt Bräunung.

Gummi, Salze usw.: 1 ccm Glyzerin soll sich in 3 ccm 90proz. Alkohol klar lösen.

Traubenzucker, Ammoniumsalze und Leimsubstanzen: Wird 1 ccm Glyzerin mit 1 ccm Natronlauge versetzt und erwärmt, so darf weder eine Färbung, noch ein Geruch nach Ammoniak oder leimartigen Substanzen auftreten. Traubenzucker würde gelbe bis braune Färbung verursachen; Ammoniaksalze oder Leimbeimengungen würden einen charakteristischen Geruch liefern; reines Glyzerin bleibt farblos und geruchlos.

Flüchtige Fettsäuren: 1 ccm Glyzerin wird mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure gelinde in einem Wasserbade auf 40 bis 50° erwärmt. Die Lösung darf keinen unangenehmen, ranzigen Geruch

aufweisen. (Fettsäuren, von der Darstellung herrührend, ungenügend gereinigtes Glyzerin.)

Reduzierende Substanzen, Akrolein: 1 ccm Glyzerin wird mit 1 ccm Ammoniak in einem Probierrohr gemengt und dieses durch einige Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad eingestellt. Sofort nach dem Herausnehmen werden 3 Tropfen Silbernitratlösung unter Schütteln zugesetzt. Nach 5 Minuten darf weder dunkle Färbung noch Bräunung aufgetreten sein. Akrolein ($CH_2 : CH . CHO$) reduziert als Aldehyd die ammoniakalische Silberlösung. Auch andere reduzierende Verunreinigungen können Schwärzung herbeiführen.

Traubenzucker und Rohrzucker: Man löse 10 ccm Glyzerin in 40 ccm Wasser. Werden 10 ccm dieser Lösung mit gleichem Volumen Fehlingscher Lösung gekocht, so darf keine Abscheidung von rotem Kupferoxydul eintreten. (Traubenzucker.) Eine geringe Reduktion ist durch einen rötlichen Stich merklich, wenn man gegen schwarzen Hintergrund betrachtet. 20 ccm der Lösung 1 : 5 werden in einem Kölbchen mit 5 ccm Salzsäure versetzt und unter Rückflußkühlung, wozu ein aufgesetztes Glasrohr dient, durch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion werden 10 ccm wie früher durch Kochen mit Fehlingscher Lösung geprüft. Rohrzucker reduziert als solcher nicht. Durch Inversion (Aufspaltung durch Kochen mit verdünnten Säuren) wird Rohrzucker zu je einem Molekül Traubenzucker und Fruchtzucker aufgespalten; der gebildete Invertzucker scheidet aus Fehlingscher Lösung beim Kochen Kupferoxydul ab.

Anorganische Verunreinigungen: 5 ccm Glyzerin werden in einer Platinschale über freier Flamme erhitzt, wobei das Glyzerin Feuer fängt und verbrennt. Es soll nur eine geringe Menge schwer verbrennlicher Kohle zurückbleiben, welche bei genügend langem Erhitzen vollständig verbrennen muß. Ein geringer Anflug von Kohle bleibt auch beim Verbrennen von reinem Glyzerin zurück. Würde viel Kohle hinterbleiben, so würde dies auf Zucker weisen. Der verbleibende Anflug muß vollkommen verbrennbar sein.

Der Kommentar zur achten Ausgabe der Österreichischen Pharmakopöe aus dem Jahre 1906 sagt folgendes:

Glyzerin ist eine klare, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit von Sirupkonsistenz, dem spez. Gewicht 1,25, neutraler Reaktion, in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse löslich, in Äther und Chloroform nicht löslich. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die wässerige Lösung (1 : 5) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Schwefelammonium, noch durch salpetersaures Barium, noch durch oxalsaures Ammonium verändert, noch durch salpetersaures Silber mehr als opalisierend getrübt werden.

1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt darf innerhalb einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen.

Wird 1 ccm Glyzerin mit 1 ccm Natronlauge erhitzt, so darf sich die Mischung nicht färben, noch darf sie nach Ammoniak oder nach Leim riechen. Wird 1 ccm Glyzerin mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, so darf kein unangenehm ranziger Geruch auftreten.

Je 1 ccm Glyzerin und Ammoniak, im Wasserbade auf 60° erwärmt, sollen auf Zusatz von 3 Tropfen Silbernitratlösung innerhalb 5 Minuten weder gefärbt noch schwärzlich getrübt werden.

Wässerige Glyzerinlösung (1 : 5) darf weder für sich noch nach halbstündigem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und darauffolgendem Übersättigen mit Natronlauge in der alkalischen Kupfertartratlösung beim Kochen Reduktion bewirken.

### c) Schweizer Pharmakopöe.

In der Schweizer Pharmakopöe lautet der Artikel Glycerinum: Klare, farb- und geruchlose, sirupartige, neutrale, rein süß und nicht kratzend schmeckende Flüssigkeit, welche sich in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist oder Ätherweingeist, nicht aber mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder fetten Ölen mischt. Beim Erhitzen entwickelt Glyzerin stechend riechende Dämpfe. Sein spez. Gewicht beträgt 1,224 bis 1,235, entsprechend einem Gehalte von 84 bis 88 % wasserfreiem Glyzerin.

Schwefelwasserstoff, Bariumnitrat, Ammoniumoxalat, Kalziumchlorid dürfen die Lösung (1 : 5) nicht verändern; durch Silbernitrat werde sie höchstens schwach getrübt. Wird eine Mischung von 1 g Glyzerin und 1 ccm Ammoniak im Dampfbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitrat versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten in dieser Mischnng weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen (Ameisensäure, Akrolein). Wird 1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorür versetzt, so darf sich die Mischung im Laufe einer Stunde nicht dunkler färben. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, darf Glyzerin keinen ranzigen Geruch verbreiten (Buttersäure); wird dann die Mischung längere Zeit auf dem Dampfbade erhitzt, so trete keine Bräunung ein (Zucker). Mit Natronlauge erwärmt, darf Glyzerin weder Ammoniak entwickeln noch sich färben. Werden 5 ccm Glyzerin mit 1 ccm Kupfersulfatlösung (1 : 20) und 5 ccm Natronlauge versetzt, so entstehe eine klare blaue Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erhitzen rotes Kupferoxydul nicht abscheiden darf.

5 g Glyzerin sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

### d) Französische Pharmakopöe.

Das französische Gesetz von 1909 sagt über Apothekerglyzerin (Glycerinum)

$$\left(C_3H_8O_3 = \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}\right):$$

Glyzerin stammt aus der Spaltung von neutralen Fetten; man reinigt es durch Destillation im luftleeren Raum und durch Kristallisation.

Eigenschaften: In reinem Zustande stellt es eine Flüssigkeit von sirupartiger Dicke dar, die sich ölig anfühlt, farblos und in der Kälte geruchlos ist, einen Geschmack hat, der zuerst warm, dann milde süß ohne scharfen oder bitteren Nachgeschmack ist. Die Dichte ist 1,264 bei plus 15° C. Es kristallisiert in großen orthorhombiischen Prismen mit einer Dichte von 1,261, die bei plus 20° schmelzen; jedoch bleibt es meistens in Lösung, sogar unter 0 Grad, wenn man nicht etwa die Kristallisation begünstigt.

Glyzerin ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Fetten, Ölen und Essenzen. Darin unlöslich sind Kampher, Phenole, Salizyl, Fettsäuren und Harze. Darin löslich sind: Mineralsäuren, Ätzalkalien, Kodein, einige Metalloide und eine große Anzahl Salze wie Natronborat, Eisenchlorür, Silber- und Quecksilbernitrat. In gleicher Weise sind löslich: Zucker, Kreosot, Phenol, Farbstoffe, Pflanzensäfte, Extrakte, Seife, nicht harzige Farben. Seine Lösekraft ist der des Wassers und des Alkohols ähnlich. Es läßt sich mit einer großen Zahl von Aizneimitteln verdünnen.

Völlig von Wasser befreit, ist das Glyzerin reizwirkend und sogar leicht ätzend. Es verliert diese Eigenschaft, wenn man ihm 10% Wasser hinzufügt.

Glyzerin ist gegen Lackmus neutral und im Lichte unveränderlich.

Erwärmt, entwickelt es einen eigenartigen Geruch, kommt bei plus 290° zum Sieden, wobei es sich durch Wasserabgabe verändert. In luftleerem Raum kocht es ohne Veränderung bei plus 170°.

Seine Zersetzung durch die Wärme liefert das Akrolein, dessen scharfer Geruch charakteristisch ist.

Es verbrennt ohne Rückstand. Sein Dampf brennt in der Luft mit einer bläulichen, wenig leuchtenden Flamme.

Apotheker-Glyzerin enthält ungefähr 2% Wasser; der feuchten Luft überlassen kann es bis zu einem Viertel seiner Menge Wasser anziehen.

Es verbindet sich mit Säuren zu Äthern.

Glyzerin widersetzt sich der Fällung einiger Metalloxyde, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismutoxyd usw.

Prüfungen: Apotheker-Glyzerin soll mindestens eine Dichte von 1,256 bei plus 15° haben. Es soll klar sein, geruchlos, selbst wenn man es zwischen den Händen reibt, neutral gegen Lackmus und ohne Rückstand brennbar (feste Stoffe). Gemischt mit zwei Teilen 95proz. Alkohol, soll es eine klare Lösung geben (fremde Stoffe).

Man mische in einem Glaskolben 50 ccm Glyzerin mit 100 ccm Wasser und 10 g Schwefelsäure, setze auf den Kolben einen Kühler und lasse diese Mischung dann 10 Stunden kochen. Nach dem Ab-

kühlen darf die Flüssigkeit keine Flecke im Marshischen Apparat geben (Arsenik).

Das mit einem gleichen Teil Wasser verdünnte Glyzerin darf sich mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht färben (Metalle). Es darf keinen Niederschlag mit Oxalsäure (Kalk), Bariumchlorid (Sulfat) und Silbernitrat (Chloride) geben.

Glyzerin darf nichts an Äther abgeben (flüchtige Fettsäuren, nicht verseifte Fette). Es darf sich nicht färben, wenn man es mit gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure mischt (organische Stoffe). Mit 95proz. Alkohol und chemisch reiner Schwefelsäure erwärmt, darf es keinen Äthylbuthyläther geben, der an seinem erdbeer- und ananasartigen Geruch erkennbar ist (Buttersäure).

Mit dem gleichen Teil Wasser verdünnt und mit Natronlauge versetzt, darf es in der Wärme die wässerige Lösung von Silbernitrat nicht reduzieren (Ameisensäure).

Dichten der Mischungen von Wasser und Glyzerin bei 20°, Dichte des Wassers bei plus 20° = 1.

| Wasser auf 100 Teile Mischung | Dichte | Wasser | Dichte | Wasser | Dichte |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,2635 | 7 | 1,2453 | 14 | 1,2264 |
| 1 | 1,2609 | 8 | 1,2426 | 15 | 1,2236 |
| 2 | 1,2583 | 9 | 1,2399 | 16 | 1,2209 |
| 3 | 1,2557 | 10 | 1,2372 | 17 | 1,2182 |
| 4 | 1,2531 | 11 | 1,2345 | 18 | 1,2155 |
| 5 | 1,2505 | 12 | 1,2318 | 19 | 1,2128 |
| 6 | 1,2479 | 13 | 1,2291 | 20 | 1,2101 |

Unvereinbarlich. Salpetersäure, Chromsäure, Bichromat, Permanganat. Glyzerin gibt mit diesen oxydierenden Körpern energische, manchmal gefährliche Reaktionen.

### e) Britische Pharmakopöe.

In der Britischen Pharmakopöe lautet der Artikel Glyzerin:

Glyzerin oder Glyzerol ist ein dreiwertiger Alkohol [$C_3H_5(OH)_3$] verbunden mit einem kleinen Prozentsatz Wasser; es wird durch die Einwirkung von Alkalien oder von überhitztem Dampf auf Fette und fette Öle erhalten.

Eigenschaften und Prüfungsmittel: Eine klare, farblose, sirupartige Flüssigkeit von süßem Geschmack; geruchlos, mischbar mit Wasser und 90proz. Spiritus, neutral gegen Lackmus; unlöslich in Äther, Chloroform und fetten Ölen. Es zieht Feuchtigkeit an, wenn es der Luft ausgesetzt wird. Wird es durch Hitze zersetzt, so entwickeln sich in hohem Grade reizende Dämpfe. Spezifisches Gewicht 1,260. Es darf bei Behandlung mit Blei-, Kupfer-, Arsen-, Eisen-, Kalzium-, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Chlorverbindungen oder schwefelsauren Salzen keine charakteristische Reaktion zeigen und,

wenn es mit weinsteinsauren Kalium-Kupfersalzen im Überschuß durch Kochen behandelt wird, keinen roten Niederschlag hinterlassen, selbst wenn es vorher angesäuert und gekocht worden ist (Fehlen von Trauben- und Rohrzucker). Es darf bei gewöhnlicher Temperatur in der Farbe nicht dunkel werden, wenn es mit einer gleichen Menge Ammoniaklösung und einigen Tropfen Silbernitratlösung gemischt wird. Wenn es mit einer gleichen Menge Schwefelsäure geschüttelt und die Mischung kühl aufbewahrt wird, so darf sich weder eine Färbung noch die geringste Strohfärbung ergeben (Fehlen von fremden organischen Stoffen). Wenn es mit einer Mischung gleicher Teile von 90proz. Spiritus und verdünnter Schwefelsäure langsam erhitzt wird, darf sich kein Fruchtgeruch entwickeln (Fehlen von Buttersäure). Wenn 2 ccm mit 5 ccm einer Mischung von einem Teil Salzsäure und 7 Teilen Wasser verdünnt werden, 1 g reines Zink zugesetzt und das Ganze in ein langes Reagensglas gegeben wird, dessen Öffnung mit Filtrierpapier, das zuvor mit ein oder zwei Tropfen Quecksilberchloridlösung befeuchtet und danach getrocknet war, bedeckt wurde, so darf sich auf dem Filtrierpapier selbst nach 15 Minuten noch kein gelber Fleck zeigen (Arsengrenze). Wenn es in einem offenen Tiegel erhitzt wird, so erzeugt es beißende Dämpfe und verflüchtigt schließlich, ohne Asche zurückzulassen (Fehlen von festen mineralischen Stoffen).

### f) Die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Glycerinum, Glyzerin, Glyzerol, ist eine Flüssigkeit, die bei der Spaltung der pflanzlichen und tierischen Fette und fetten Öle erhalten wird, und nicht weniger als 95 % reines Glyzerin enthalten darf, einen dreiatomigen Alkohol ($CH_2OH.CHOH.CH_2OH$). Es bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von dicklicher, sirupartiger Konsistenz, schlüpfrig anzufühlen, geruchlos, von süßem Geschmack. Im Munde ruft es ein Wärmegefühl hervor. Der Luft ausgesetzt, zieht es Feuchtigkeit an. Das spezifische Gewicht darf nicht weniger als 1,246 bei 25° C (77° F) betragen.

Es ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Ebenso ist es löslich in einer Mischung aus 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Äther, aber unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumbenzin, Benzol und fetten und flüchtigen Ölen.

Das Glyzerin verflüchtigt sich aus seinen wässerigen Lösungen bei 100° C (212° F) langsam mit den Wasserdämpfen. Bei der Siedetemperatur verflüchtigen sich sehr rasch 70 bis 100 % Glyzerin. 95proz. Glyzerin siedet bei 165° C (329° F), wasserfreies Glyzerin bei 290° C (554° F) ohne Zersetzung. Bei fortgesetzter Erhitzung wird es schließlich vollständig zersetzt und zerstört.

Eine wässerige Glyzerinlösung verhält sich gegen Lackmus neutral.

Wenn eine geschmolzene Boraxperle in der Schlinge eines Platindrahtes mit Glyzerin befeuchtet und dann in eine nicht leuchtende Flamme gehalten wird, so färbt sich letztere vorübergehend lebhaft grün.

5 ccm Glyzerin in einer offenen Porzellan- oder Platinschale bis zum Sieden erhitzt und dann allmählich angezündet, soll verdampfen und verbrennen und nicht mehr als einen dunklen Fleck hinterlassen, der bei stärkerem Erhitzen ganz verschwinden muß (Abwesenheit von mineralischen Verunreinigungen).

Wenn 5 ccm Glyzerin mit 50 ccm Wasser und 10 Tropfen Salzsäure in einem Gläschen vermischt, dann eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt und die heiße Flüssigkeit dann mit 2 ccm kaustischer Natronlauge und 1 ccm alkalischem weinsteinsauren Kupfer vermischt werden, so darf keine gelblichrote Trübung und kein Niederschlag innerhalb sechs Stunden entstehen (Abwesenheit von Zucker).

Werden 5 ccm Glyzerin mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagensglase vermischt, so darf die Flüssigkeit, nachdem sie eine Stunde gestanden hat, eine Farbe annehmen, die nicht dunkler als gelb ist (Abwesenheit von verkohlbaren Substanzen).

Werden 5 ccm Glyzerin mit dem gleichen Volumen einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und verdünnter Schwefelsäure vermischt und dann langsam erwärmt, so darf sich kein Fruchtgeruch bemerkbar machen (Abwesenheit von Buttersäure).

Weder Färbung, noch Trübung, noch Niederschlag darf entstehen, wenn wässerige Glyzerinlösungen (1 : 10) versetzt werden mit Chlorbariumlösung (Schwefelsäure), Chlorkalzium (Oxalsäure), oxalsaurem Ammoniak (Kalziumsalze), salpetersausem Silber (Chlorverbindungen) oder ammoniakalischer Silbernitrat (Akrolein). Im letzten Falle ist das Reagensglas leicht zu verschließen, um es vor Verunreinigungen zu schützen und so zu stellen, daß es vom Licht während der letzten 5 Minuten nicht getroffen wird.

Wenn eine wässerige Lösung (1 : 20) mit Salzsäure angesäuert wird, so darf es nicht die Reaktion für Schwermetalle geben.

5 ccm Lösung (1 : 10) darf nicht die modifizierte Gutzeitsche Reaktion für Arsenik geben.

### g) Japanische Pharmakopöe.

In der Japanischen Pharmakopöe, 3. Ausgabe, heißt es Glycerinum ($C_3H_8O_3 = 92{,}08$): Eine klare, farblose, geruchlose, sirupartige Flüssigkeit mit süßem Gsschmack, in allen Teilen auflösbar: in Wasser, Spiritus, Spiritusäther, jedoch unauflösbar in Äther, Chloroform und fetten Ölen. Spezifisches Gewicht: 1,225 bis 1,235.

Wenn 1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt werden, so darf die Mischung keine dunkle Färbung innerhalb einer Stunde annehmen.

Wenn 1 Teil davon mit 5 Teilen Wasser verdünnt wird, so reagiert diese Lösung neutral und zeigt mit einer Schwefelwasserstoff-, Bariumnitrat-, oxalsaurem Ammoniak- oder Kalziumchloridlösung keine Änderung. Diese Lösung darf, mit einer Silbernitratlösung versetzt, nichts mehr als eine opaleszierende Färbung annehmen.

Wenn man 5 ccm davon erhitzt und anzündet, so müssen sie vollständig verbrennen und nur einen schwarzen Anflug hinterlassen, welcher bei weiterem Verbrennen keinen festen Rückstand zurücklassen darf.

Wenn davon eine Mischung von 1 g Glyzerin und 1 ccm Ammoniakwasser auf 60° C im Wasserbad erwärmt wird und 3 Tropfen Silbernitratlösung rasch zugesetzt werden, und das Ganze beiseite gestellt wird, so darf sich innerhalb 5 Minuten weder eine Färbung noch ein bräunlichschwarzer Niederschlag bilden.

Wenn 1 ccm davon mit 1 ccm Natriumhydroxydlösung erwärmt wird, so darf die Mischung sich weder färben noch darf sie nach Ammoniak oder Leim riechen.

Wenn 1 ccm davon mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure mäßig erwärmt wird, so darf sich kein unangenehmer ranziger Geruch entwickeln.

## III. Die Untersuchung des Glyzerins.

Bei der Untersuchung von Glyzerin können verschiedene Aufgaben zu lösen sein. Es kann der Gehalt an reinem, wasserfreiem Glyzerin zu bestimmen sein, es können Verunreinigungen, die ihm von seiner Herstellung anhaften oder unabsichtlich beigefügt wurden, qualitativ oder quantitativ zu ermitteln sein, und das Glyzerin kann schließlich darauf zu prüfen sein, ob es für bestimmte Zwecke sich eignet. Die Prüfungsmethoden sind teils chemisch, teils physikalisch; doch überwiegen bei weitem die ersteren.

Von den **chemischen Methoden** die zur Festsetzung des Reinglyzerins dienen, sind erwähnenswert:

das Permanganatverfahren,
das Azetinverfahren,
das Bichromatverfahren,
das Isopropyljodidverfahren,
das Extraktionsverfahren,
das Eindampfverfahren und
das Destillationsverfahren.

Von den **physikalischen Untersuchungsmethoden** zur Bestimmung des Glyzerins kommen in Betracht: die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Lichtbrechungsvermögens und der Dampfspannung, und neuerdings ist auch die Viskosität für die Prüfung des Glyzerins empfohlen. Diese Arten Glyzerinbestimmungen, die sich auf die physikalischen Eigenschaften gründen, kommen nur bei den destillierten Glyzerinen in Betracht.

# A. Die Untersuchung der Rohglyzerine.

## 1. Bestimmung des Glyzeringehaltes.

Bei der Untersuchung der Rohglyzerine ist in erster Linie der Gehalt an Reinglyzerin, sodann aber auch die Art und die Menge der ihnen von ihrer Gewinnungsweise anhaftenden Verunreinigungen zu ermitteln, da von diesen ihre weitere Verwendbarkeit nicht unwesentlich abhängt. Vor allem ist es notwendig, ein richtiges Durchschnittsmuster zu beschaffen, da es natürlich nur an der Hand eines solchen möglich ist, ein richtiges Urteil zu gewinnen. Die Art des Probenehmens ist daher von großer Wichtigkeit. (Vgl. „Internationale Standardmethoden 1911").

### a) Das Permanganatverfahren.

Das Permanganatverfahren ist ein Oxydationsverfahren, wobei das Glyzerin in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydiert wird nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 3\,O_2 = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Darauf gründet sich die Glyzerinbestimmung, die zuerst von Wanklyn und Fox[1]) vorgeschlagen, von Benedikt und Zsigmondy[2]) zu einer quantitativen Methode der Glyzerinbestimmung ausgearbeitet wurde.

Zur Durchführung der Glyzerinbestimmung in Fetten werden 2—3 g Fett mit Kalihydrat und reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Seife mit Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmäßig etwas Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser erzielt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtriert in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisiert nach Zusatz eines Tropfens Methylorange mit Kalilauge und setzt noch 10 g Ätzkali hinzu. Zur Bestimmung von Glyzerin in Rohglyzerin werden 0,2—0,3 g davon mit Wasser verdünnt und 10 g Ätzkali zugegeben. Dann läßt man bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer zirka 5proz. Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen[3]), wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit rot wird, und setzt soviel wässerige schweflige Säure hinzu, als zur vollständigen Entfärbung

---

[1]) Chem. Ztg. 1885, 9, 66. [2]) Chem. Ztg. 1885, 9, 975.

[3]) Es ist nicht ratsam, die Flüssigkeit längere Zeit im Kochen zu erhalten (Lewkowitsch).

notwendig ist. Man filtriert durch ein glattes Filter von solcher Größe, daß es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedend heißem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt; diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, wobei genügend schweflige Säure in Freiheit gesetzt wird, um das ausgeschiedene Mangandioxyd zu reduzieren, sodann auf 600 bis 1000 ccm verdünnt, fast zum Sieden erhitzt und mit 10 ccm einer 10proz. Lösung von Kalziumchlorid gefällt. — Die angebene Menge von Kalziumchlorid ist deshalb einzuhalten, weil bei einem Überschuß beträchtliche Mengen von Kalziumsulfat niederfallen, welche die quantitative Bestimmung ungenau machen. — Der Niederschlag enthält neben oxalsaurem Kalk auch noch Kieselsäure. Es ist daher unzulässig, die Menge von Oxalsäure etwa aus dem Gewicht des nach dem Glühen erhaltenen Kalziumkarbonats oder Kalziumoxyds zu berechnen. Die Menge der Oxalsäure muß daher entweder volumetrisch bestimmt oder aus der Alkalinität des geglühten Rückstandes berechnet werden. In letzterem Falle löst man den geglühten Rückstand in einer genau abgemessenen Menge von $^1/_2$ normaler Salzsäure und titriert mit $^1/_2$ normaler Kalilauge zurück, wobei Methylorange als Indikator anzuwenden ist. 112,2 Teile Kalihydrat entsprechen 92 Teilen Glyzerin.

Zu diesem Verfahren ist noch folgendes zu bemerken: Man verwendet bei Bestimmung des Glyzerins in Fetten zur Verseifung der Fette Methyl- und nicht Äthylalkohol, weil der letztere bei gewissen Konzentrationen und einem bestimmten Alkaligehalte der Lösung durch Permanganat in Oxalsäure übergeführt wird. Es entstehen dadurch Fehler, die um so größer sind, je mehr Alkohol die Seife beim Eintrocknen zurückgehalten hat. Bei wiederholtem Eindampfen unter Erneuerung des Wassers, um die letzten Reste des Alkohols zu vertreiben, würde auch ein Teil des Glyzerins verloren gehen.

Die Flüssigkeit, welche zur Verarbeitung gelangt, enthält außer dem Glyzerin noch alle löslichen Fettsäuren, die in dem Fette enthalten waren. Diese Säuren geben aber bei der Oxydation mit Permanganat nach der oben gegebenen Vorschrift weder Oxalsäure noch eine andere durch Kalk in essigsaurer Lösung fällbare Säure, so daß ihre Gegenwart die Glyzerinbestimmung nicht beeinflußt.

Allen[1]) hat das folgende, etwas modifizierte Verfahren vorgeschlagen: Die Probe wird mit wässerigem Alkali in einem verschlossenen Kolben unter Druck verseift. Die Oxydation des Glyzerins wird, wie oben beschrieben, ausgeführt; doch wird zur Reduktion des Überschusses von Kaliumpermanganat Natriumsulfit verwendet. Die Flüssigkeit wird samt dem Überschuß von Mangansuperoxydhydrat in einen 500 ccm fassenden Kolben gegossen. Man füllt bis zur Marke auf und setzt 15 ccm heißes Wasser über die Marke

[1]) Comm. Org. Analysis II, S. 290.

hinaus zu, was zur Kompensation des Volumens des Niederschlags und für die Expansion der heißen Flüssigkeit erforderlich ist. Die Lösung wird hierauf durch ein trockenes Filter gegeben; 400 ccm des Filtrats werden nach dem Abkühlen genau abgemessen, mit Essigsäure angesäuert und mit Kalziumchlorid gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und nach Durchbohrung des Filters in eine Porzellanschale gespült. Man verschließt hierauf den Trichterhals durch einen Kork und füllt das Filter mit verdünnter Schwefelsäure. Nach einigen Minuten läßt man die Schwefelsäure in die Schale laufen. Man setzt dann noch soviel verdünnte Schwefelsäure zu, wie erforderlich ist, um ihre Gesamtmenge auf die in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure enthaltene Menge zu bringen, erwärmt auf $60^0$ C und titriert mit Kaliumpermanganat. Wendet man $^1/_{10}$ normale Permanganatlösung an, so entspricht jeder Kubikzentimeter 0,0045 g $C_2H_2O_4$ oder 0,0046 g Glyzerin.

Johnstone[1]) hat behauptet, daß bei Anwesenheit von Buttersäure das Permanganatverfahren zu falschen Resultaten führe, da diese Säure fast vollständig in Oxalsäure übergeführt werde; Hehner und Mangold[2]) haben jedoch gezeigt, daß bei der von Benedikt und Zsigmondy angegebenen Arbeitsweise keine Oxalsäure gebildet wird. Der Irrtum von Johnstone findet seine Erklärung in der zuerst von Berthelot und später auch von Mangold gemachten Beobachtung, daß Buttersäure nur dann Oxalsäure liefert, wenn sie längere Zeit mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat gekocht wird.

Ein Überschuß von schwefliger Säure ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst in Gegenwart von Mangansuperoxydhydrat die gebildete Oxalsäure durch die schweflige Säure weiter oxydiert wird. Diese Fehlerquelle wird vermieden, wenn man, wie Allen vorgeschlagen hat, Natriumsulfit statt schwefliger Säure verwendet. Wird das Mangansuperoxydhydrat durch Filtration entfernt, so kann beim darauf folgenden Ansäuern mit Essigsäure eine fernere Einwirkung auf die Oxalsäure nicht eintreten. Da gegen Ende des Auswaschens geringe Mengen Mangansuperoxyd durch das Filter gehen und von der durch die Essigsäure freigemachten schwefligen Säure reduziert werden, und da ferner geringe Mengen Kalziumsulfit in dem ausgefällten Oxalat enthalten sein können, so ist es nach Lewkowitsch am besten, schweflige Säure oder selbst Sulfit vollständig zu vermeiden. Aus diesem Grunde schlägt Herbig[3]) vor, statt des Sulfits Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden. Auch empfiehlt er, eine geringere Menge Kaliumpermanganat anzuwenden. Die Herbigsche Methode ist von Mangold[4]) geprüft; er empfiehlt die folgende Modifikation des Verfahrens von Benedikt und Zsigmondy: 2 bis 4 g Fett werden verseift. Das Filtrat von den abgeschiedenen Fettsäuren, das etwa 300 ccm betragen soll, wird in einen Literkolben gebracht, worauf 10 g Kalihydrat und soviel einer 5proz. Permanganatlösung

---

[1]) Jour. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 204. [2]) Z. f. angew. Chem. 1891, S. 400.
[3]) Inaug.-Diss., Leipzig 1890. [4]) Z. f. angew. Chem. 1891, **13**.

zugesetzt werden, wie der $1^1/_2$fachen Menge der nach der Theorie für die Oxydation des Glyzerins nötigen Menge (6,87 Teile $KMnO_4$ sind für 1 Teil $C_3H_8O_3$ erforderlich) entspricht. Diese Operation wird in der Kälte und unter fortwährendem Schütteln ausgeführt. Man läßt hierauf eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt genügend Wasserstoffsuperoxydlösung zu, um die Flüssigkeit vollständig zu entfärben, wobei man jedoch einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd verwendet. Sodann füllt man auf 1000 ccm auf, schüttelt um und filtriert 500 ccm durch ein trockenes Filter. Das Filtrat wird eine halbe Stunde erhitzt, um alles Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, auf $60^0$ C abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit eingestellter Permanganatlösung titriert.

Später hat Herbig[1]) angegeben, daß Korke und Gummistopfen bei dem Verfahren zu vermeiden sind, da sie bei seinen Versuchen zur Bildung von Oxalsäure geführt hätten.

Wenn die Glyzerinlösung andere Substanzen enthält, die bei der Oxydation Oxalsäure liefern, wie dies z. B. bei stark oxydiertem Leinöl der Fall ist, so ist das Verfahren von Benedikt und Zsigmondy unbrauchbar. Bei der Darstellung von Glyzerin aus Fetten und Ölen, wie sie der Handel liefert, wird es stets mehr oder weniger Verunreinigungen enthalten, die zur Bildung von Oxalsäure führen können. Die in solchen Fällen obwaltende Unsicherheit beschränkt die Anwendbarkeit der Permanganatmethode in hohem Grade.

Noch unsicherer ist das Verfahren, das auf der Oxydation des Glyzerins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung basiert. Hierbei wird das Glyzerin zu Kohlensäure und Wasser nach folgender Gleichung zerlegt:

$$C_3H_8O_3 + 7\,O = 3\,CO_2 + 4\,H_2O\,.$$

Wenn man chemisch reines Glyzerin vor sich hat, so gibt das Verfahren natürlich richtige Resultate; aber in allen übrigen Fällen würden sie so unsicher sein, daß es sich erübrigt, dergleichen Methoden hier vorzuführen. Während das Verfahren von Benedikt und Zsigmondy nur fehlerhafte Resultate gibt, besonders wenn organische Substanzen vorhanden sind, die zu Oxalsäure führen, führt die Oxydation in saurer Lösung zu noch größeren Irrtümern, weil irgendeine andere organische Substanz zugegen sein kann, die ebenfalls Kohlensäure liefert.

Das Permanganatverfahren gewährt nur dann genaue Ergebnisse, wenn außer Glyzerin keine in alkalischer Lösung zu Oxalsäure reduzierbare Stoffe zugegen sind. Zur Bestimmung des Glyzeringehalts der Rohglyzerine ist es daher nicht geeignet. Um es dazu verwenden zu können, müßte die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung von Verunreinigungen erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und abermals filtriert werden.

---

[1]) Chem. Rev. 1903, 9.

### b) Das Azetinverfahren.

Das Azetinverfahren[1]) ist zur Glyzerinbestimmung von Lewkowitsch[2]), aber auch von anderen empfohlen. So sagt Verbeek[3]): „Die Azetinmethode liefert nur dann genaue Resultate, wenn die zu analysierende Substanz keine Bestandteile enthält, die außer Glyzerin ebenfalls azetyliert werden; dies ist jedoch nicht immer der Fall, so daß auch der Wert beim Azetinverfahren zu hoch ausfallen kann. Hierzu kommt, daß das Triazetin nicht nur durch Alkali, sondern auch, wenn auch nicht so schnell, durch heißes Wasser verseift wird, und dadurch kommt es, daß man, namentlich bei langsamem Arbeiten, leicht zu wenig Glyzerin findet. Fehler bis zu 4 % des vorhandenen Glyzerins und darüber sind daher nichts Seltenes."

Anwendbar ist das Azetinverfahren nur dann, wenn das zu untersuchende Rohglyzerin nicht mehr als 50 % Wasser enthält: im anderen Falle muß es erst eingedampft werden, wobei immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, daß Verluste entstehen.

Diese Art der Glyzerinbestimmung beruht auf der Überführung des Glyzerins in Triazetin nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + 3\,CH_3.COOH = \begin{array}{l} CH_2.O.CH_3.CO \\ | \\ CH.O.CH_3.CO \\ | \\ CH_2.O.CH_3.CO \end{array} + 3\,H_2O$$

durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachherige Verseifung des gebildeten Triazetins.

Zur Ausführung des Verfahrens sind die folgenden Lösungen erforderlich: 1. halbnormale und normale Salzsäure, deren Titer genau bekannt sein muß; 2. verdünnte Natronlauge, die etwa 20 g Natronhydrat (NaOH) im Liter enthält — der Titer dieser Lösung braucht nicht genau bekannt zu sein —, 3. eine 10proz. Natronlauge. Auch diese Lösung braucht nicht genau titriert zu sein.

Die Lösungen 2 und 3 werden am besten in großen Flaschen aufbewahrt, welche mittels Heberohres und Büretten, die ein seitliches Rohr haben, automatisch gefüllt werden können. Um Kohlensäureabsorption aus der Luft zu verhindern, verschließt man die Flaschen mit Natronkalkröhren, durch welche die Luft durchstreichen muß. Die Glyzerinbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

Etwa 1,5 g des genau abgewogenen, aus dem Fett abgeschiedenen Glyzerins werden mit 7 bis 8 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumazetat in einem etwa 100 ccm fassenden Rundkölbchen, das mit einem Rückflußkühler verbunden ist, 1 1/2 Stunde lang gekocht. Alsdann läßt man das Gemisch etwas abkühlen, gießt 50 ccm warmes Wasser durch das Rohr des Kühlers in den Kolben

---

1) Benedikt u. Cantor, Z. f. angew. Chemie 1888, S. 460.

2) Lewkowitsch, Chem. Techn. u. Analyse der Öle usw., Bd. 1, S. 312, Braunschweig 1905. 3) Seifens.-Ztg. 1919, S. 705.

und löst das gebildete Azetin durch Umschwenken auf. Wenn erforderlich, kann der Inhalt des Kolbens leicht erwärmt werden; man darf aber nicht bis zum Sieden erhitzen. Da das Triazetin mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, so muß das Auflösen stattfinden, während der Kolben noch mit dem Rückflußkühler verbunden ist. Die Lösung wird dann von einem stets vorhandenen flockigen Niederschlag, der die meisten Verunreinigungen des Glyzerins enthält, in einen weithalsigen Kolben von 500 ccm Inhalt abfiltriert und abkühlen gelassen. Nach Zusatz von Phenolpthalein wird die freie Essigsäure mit der verdünnten 2proz. Natronlauge sorgfältigst neutralisiert. Während die Natronlauge einläuft, muß der Kolben fortwährend umgeschwenkt werden, so daß freies Alkali sich nicht länger als durchaus erforderlich in den einzelnen Schichten der Lösung vorfinden kann. Der Neutralitätspunkt ist erreicht, wenn die schwachgelbliche Färbung der Lösung gerade in eine rötlichgelbe umschlägt. Würde man die Lösung etwa soweit titrieren, bis sie rot ist, so ist der Neutralitätspunkt bereits überschritten. Es ist dann am besten, den Versuch zu verwerfen; denn der Überschuß an Natronlauge kann nicht zurücktitiert werden, weil selbst bei Überschuß der geringsten Menge Alkali Verseifung eines Teiles Azetin eintritt. Der Farbenumschlag ist sehr charakteristisch und wird nach einiger Übung leicht erkannt. Hierauf läßt man 25 ccm der konzentrierten (10proz.) Natronlauge zulaufen und kocht 15 Minuten. Der Überschuß der zugesetzten Natronlauge wird mit titrierter Säure zurückgemessen. In genau derselben Weise werden in einem blinden Versuch 25 ccm der 10proz. Natronlauge gekocht und mit der Normalsäure titriert. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen, die übrigens auch raschest durchzuführen sind, entspricht der für die Verseifung des Triazetins erforderlichen Menge Alkali. Hieraus errechnet man den Prozentgehalt an Glyzerin, wie das folgende Beispiel zeigt.

Abgewogen 1,5064 g Glyzerin, die, wie oben beschrieben, behandelt wurden. 25 ccm des starken Alkali erfordern 53,0 ccm Normalsalzsäure. Die für die Rücktitration des Überschusses an Natronlauge verbrauchte Menge von Salzsäure sei 14,7. Für die Verseifung des Triazetin sind dann $53{,}0 - 14{,}7 = 38{,}3$ ccm verbraucht. Da 1 ccm der Normalsäure $\frac{0{,}092}{3} = 0{,}03067$ g Glyzerin entspricht, so enthält die Probe $0{,}03067 \times 38{,}3 = 1{,}1746$ g Glyzerin oder $77{,}97\,\%$.

Die „Internationale Standardmethoden 1911"[1]) haben das Azetinverfahren zur Feststellung des Glyzerins in Rohglyzerinen aufgenommen. Nach neueren Untersuchungen haben Tortelli und Caccharelli[2]) auf Grund eines ausgiebigen Analysenmaterials gefunden, daß die Azetinmethode sowohl bei Rohglyzerinen als auch bei chemisch reinen Glyzerinen zu niedrige Resultate gibt.

---

[1]) Vgl. S. 347.
[2]) Vgl. S. 322.

### c) Das Bichromatverfahren.

Erhitzt man Glyzerin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat, so wird Glyzerin glatt zu Kohlensäure und Wasser oxydiert nach folgender Gleichung:

$$3\,C_3H_8O_3 + 7\,K_2Cr_2O_7 + 28\,H_2SO_4 = 7\,K_2SO_4 + 7\,Cr_2(SO_4)_3 + 9\,CO_2 + 40\,H_2O.$$

Diese Methode wurde von Hehner[1]) besonders ausgearbeitet.

Das Bichromatverfahren, das vor dem Azetinverfahren den Vorzug hat, daß man das Glyzerin auch in verdünnten Lösungen ohne vorheriges Eindampfen bestimmen kann, wird wegen seiner leichten Ausführbarkeit viel benutzt; indessen lieferte es oft zu hohe Werte, da es nicht immer gelang, die organischen Verunreinigungen normaler Rohglyzerine vorher vollkommen abzuscheiden. An einer größern Reihe von Beispielen hat Lewkowitsch gezeigt, daß selbst bei verhältnismäßig reinem Glyzerin die Differenz zwischen dem Bichromatverfahren und dem Azetinverfahren 4% und mehr beträgt (vgl. S. 326).

Die Analysendifferenzen Lewkowitschs beim Destillatglyzerin bestehen aus dem größeren Minderbefund zum wahren Glyzeringehalte beim Azetinverfahren und dem kleineren Mehrbefund der Bichromatverfahren, sie sind also keineswegs ihrer ganzen Größe nach als Fehlerquelle der Bichromatmethode anzusehen. Um den Glyzeringehalt in Destillaten festzustellen, wird gespindelt oder mittels Pyknometer die Dichte ermittelt und aus einer Tabelle der dazugehörige Glyzeringehalt abgelesen. Man findet im Gegenteil, daß die Bichromatmethode im allgemeinen knapp den Tabellenwert erreicht, also dort niemals zu hohe Werte zeigt. Der zu hohe Wert erscheint nur dort, wo die Ausfällung oxydabler Nichtglyzerine, vor der Oxydation der Rohglyzerine oder glyzerinhaltigen Wässer, nicht vollständig oder überhaupt nicht zu erreichen war. Wir wissen heute sehr gut, daß Zinksulfat nicht mehr das beste Mittel zur Ausfällung oxydabler Nichtglyzerine ist und nehmen schon andere Körper zu Hilfe, wie Silberoxyd und Bleiessig, wodurch wir sogar die Chloride vor der Oxydation ausscheiden und so auch den Einfluß auf den Oxydationswert normaler Glyzerine, den Chloride verursachen, ausschalten können. Über das Azetin- und Bichromatverfahren haben Tortelli und Caccharelli[2]) ein abschließendes Urteil auf Grund eines ausgiebigen Analysenmaterials gegeben, womit sie empfehlen, das Bichromatverfahren der Azetinmethode vorzuziehen, da letztere zu niedrige Werte auch bei chemisch reinem Glyzerin liefert.

Der Umstand, daß die Konvention der deutschen Glyzerinfabrikanten das Bichromatverfahren als konventionelle Methode angenommen hat, hat O. Heller[3]) veranlaßt, eine Arbeitsvorschrift

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 4.

[2]) Chem. Ztg. **37**, 1913, S. 1505, 1574; **38**, 1914, S. 3, 28, 46.

[3]) Seifenfabrikant 1910, S. 32.

dafür auszuarbeiten, die als sehr brauchbar anerkannt ist und deshalb hier Platz finden möge.

Erforderlich sind hierfür: 1. Bleiessig (Liquor Plumbi subacetici des D. A. B. IV), 2. verdünnte Essigsäure (Acidum aceticum dilutum, spez. Gew. 1,041, D. A. IV), 3. saures chromsaures Kalium (analysenrein, Merck), 4. schwefelsaures Eisenoxydulammon (analysenrein, Merck), 5. destilliertes Wasser (chem. rein, D. G. IV), 6. konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,840, D. G. IV), 7. verdünnte Schwefelsäure (100 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 100 ccm destilliertes Wasser), 8. rotes Blutlaugensalz (analysenrein, Merck). An wässerigen Lösungen, die bei 15° C herzustellen und zu verwenden sind, sind erforderlich: a) Kaliumbichromatlösung, im Liter genau 74,86 g Kaliumbichromat und 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthaltend, 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01 g $C_3H_5(OH)_3$, b) verdünnte Bichromatlösung, die im Liter 100 ccm der Bichromatlösung a enthält, c) Eisenammonsulfatlösung, im Liter 240 g schwefelsaures Eisenoxydulammon und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthaltend, d) Lösung von rotem Blutlaugensalz 1:1000 in destilliertem Wasser. Sie ist nicht vorrätig zu halten, sondern stets zum Gebrauch anzufertigen.

Die Einstellung der Eisenammonsulfatlösung geschieht wie folgt: 10 ccm derselben werden mit verdünnter Bichromatlösung unter gutem Umrühren versetzt, bis ein Tropfen der entstandenen Mischung mit etwas von der Lösung des roten Blutlaugensalzes beim Zusammenfließen auf einer Porzellanplatte keine sichtbare Blaufällung mehr gibt. Gewöhnlich entsprechen 10 ccm der Eisenlösung 40 ccm der verdünnten Kaliumbichromatlösung. Somit entspricht dann 1 ccm der Eisenlösung 0,4 ccm der starken Bichromatlösung a. Diese Einstellung der Eisenlösung ist vor jeder Analyse von neuem vorzunehmen.

Ausführung der Analyse: Etwa 20 g Unterlauge, die aber, wenn wie folgt verfahren wird, keinesfalls mehr als 2 g Reinglyzerin enthalten dürfen, bzw. 2 g Rohglyzerin, werden in einem Meßkolben von 200 ccm Inhalt genau eingewogen und mit verdünnter Essigsäure nahezu neutralisiert, wobei eine Ansäuerung der Mischung unbedingt zu vermeiden ist. Hierauf wird mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von ca. 50 ccm verdünnt und nach und nach unter Umschwenken Bleiessig zugesetzt, bis schließlich nach einigem Stehenlassen der Reaktionsflüssigkeit ein letzter Tropfen des Bleiessigs keinen Niederschlag mehr erzeugt. Man läßt dann etwa eine halbe Stunde ruhig stehen und füllt das Gemisch, unter Berücksichtigung der Temperatur von 15° C, auf 200 ccm.

Von der gut durchgeschüttelten und abgesetzten Gesamtflüssigkeit wird ein Teil durch ein trockenes Filter abfiltriert. 20 ccm dieses Filtrats = 2 g Unterlauge werden in einen Erlenmeyer-Kolben von ca. 300 ccm Inhalt gebracht. Dann werden in nachfolgender Reihenfolge zugesetzt: 1. 30 ccm destilliertes Wasser, 2. 30 ccm verdünnte Schwefelsäure, 3. 25 ccm starke Bichromatlösung a. Dieses

Gemisch wird 2 Stunden in ein siedendes Wasserbad eingehängt, wobei der Kolben mit einem kleinen Trichter bedeckt wird. Noch besser ist für diesen Zweck ein eingeschliffener Glasrohraufsatz von 30 cm Länge. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird es mit der genau eingestellten Eisenlösung zurücktitriert, bis ein Tropfen des erstern mit einem Tropfen roter Blutlaugensalzlösung zusammenfließend Bläuung ergibt.

Ausrechnung: Sind z. B. zum Zurücktitrieren der oxydierten Flüssigkeit bzw. der darin im Überschuß vorhandenen starken Bichromatlösung 40 ccm der Eisenlösung verbraucht, so entsprechen diese $40 \times 0,4 = 16$ ccm Bichromatlösung. Werden diese von den von vornherein zugesetzten 25 ccm abgezogen, so würden $25 - 16 = 9$ ccm starker Bichromatlösung zur Oxydation des vorhanden gewesenen Glyzerins zu Kohlensäure und Wasser nötig gewesen sein, die $9 \times 0,01 = 0,09$ g $C_3H_5(OH)_3$ entsprechen. Diese Menge ist in angenommenen 2 g der verwendeten Unterlauge enthalten, d. h. letztere enthielte also $4,5\,\%$ Reinglyzerin.

### Vereinfachtes Bichromatverfahren.

Eine wesentliche Vereinfachung zur Glyzerinbestimmung in Seifensiederlaugen und Rohglyzerinen stellt die von Dr. W. Steinfels[1]) angegebene Modifikation dar. Als Urtiterlösung dient eine etwa $^1/_{10}$ normale Natriumthiosulfatlösung, deren Gehalt entweder direkt mittels Jod oder nach Volhard mittels einer Bichromatlösung von bekanntem Gehalte festgestellt wird. In einer Stöpselflasche aus braunem Glase aufbewahrt, bleibt sie jahrelang konstant. Die Oxydationslösung ist die bekannte Hehnersche Lösung, die neben etwa 76 g $K_2Cr_2O_7$ 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthält. Bichromatlösung und Schwefelsäure erst vor dem Gebrauch zu mischen, ist nicht vorteilhaft.

Ihr genauer Oxydationswert wird am besten durch einen blinden Versuch ermittelt, den man parallel mit einer Glyzerinbestimmungsreihe, und zwar ganz genau dem unten angegebenen Analysengange entsprechend, ansetzt. Man macht sich auf diese Weise unabhängig von einer Reihe Faktoren, von denen die Temperatur der Hehnerschen Lösung und die Beschaffenheit des benützten Wassers die wichtigsten sind.

Der Gang der Analyse ist kurz folgender:

10 ccm Seifensiederunterlauge oder etwa 2 g Rohglyzerin werden in ein 100 ccm-Meßkölbchen gebracht und zunächst mit etwas Wasser verdünnt. Dann werden 10 ccm einer 10 proz. Zinksulfatlösung unter Umschwenken hineinpipettiert, das Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und der entstandene, flockige Niederschlag absitzen gelassen. Ein Teil der überstehenden Flüssigkeit wird nun durch ein trockenes Filterchen in ein trockenes und staub-

[1]) Seifenfabrikant 1905, S. 1265; 1910, S. 505; Seifensieder-Ztg. 1914.

freies Glasgefäß abfiltriert. Eine nachträglich auftretende Trübung des Filtrates, von basischem Zinkkarbonat herrührend, ist unschädlich. Von diesem Filtrate werden nun 10 ccm in einen 250 ccm fassenden sehr reinen Erlenmeyer-Kolben laufen gelassen, genau 25 ccm Hehnersche Lösung zugesetzt und zuletzt noch 50 ccm einer Schwefelsäure nachgegeben, die 250 g $H_2SO_4$ im Liter enthält[1]). Diese Schwefelsäure läßt man zweckmäßig den Nebenzweck erfüllen, die Wandung des Erlenmeyers nachzuspülen. Man stülpt nun ein umgekehrtes Bechergläschen auf den Kolben und erwärmt während zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad oder Dampfbad. Erst nach Verlauf dieser Zeit ist die Oxydation gänzlich beendigt. Man kühlt hierauf den Kolben ein wenig und bringt seinen Inhalt quantitativ in einen 500 ccm-Meßkolben, den man bis zur Marke mit Wasser auffüllt und gut durchschüttelt. Die Schlußtitration wird in einem $^3/_4$ l großen Becherglase ausgeführt. Man wirft ungefähr 2 g festes Jodkali hinein, läßt 25 ccm Salzsäure 1 : 4 und genau 25 ccm der im Meßkolben befindlichen Flüssigkeit zufließen, verdünnt mit Wasser auf etwa $^1/_2$ l und titriert nun in bekannter Weise mittels der Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung.

Der chemische Vorgang ist aus folgender Gleichung zu ersehen:

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl + 6\,KJ = 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O + 3\,J_2,$$
$$3\,J_2 + 6\,Na_2S_2O_3 = 6\,NaJ + 3\,Na_2S_4O_6.$$

Bei exaktem Arbeiten und scharf untereinander stimmenden Meßgefäßen erhält man vollkommen einwandfreie, tadellos stimmende Resultate. Die Prüfung der Methode ergab im wesentlichen folgendes:

Zuerst wurde mit Lösungen von chemisch reinem Glyzerin gearbeitet, um die besten Bedingungen für die Schlußtitration herauszufinden. — Versuche, ohne Salzsäure zu titrieren, da ja die Lösung bereits stark schwefelsauer ist, gaben keine übereinstimmenden Zahlen. Zusatz von mehr Schwefelsäure verbesserte nichts daran. Salzsäure ist also unbedingt notwendig. Bei reiner Bichromatlösung genügen 5 ccm Salzsäure 1 : 4, bei Hehnerscher ($H_2SO_4$ haltiger) Bichromatlösung gaben erst 15 ccm gute Zahlen. Der Sicherheit wegen nimmt Steinfels 25 ccm. Zuviel Säure zersetzt dagegen das Thiosulfat. Es wurde nun auch versucht, sämtliche Schwefelsäure mit Chlorbarium zu fällen. Dies ist aber nur möglich in relativ stark saurer Lösung, wenn Bariumchromat nicht mitgefällt werden soll. Titrationen, in der trüben Lösung ausgeführt, gaben

[1]) Diese Stärke der Schwefelsäure ist zu gering, um vollständige Oxydation herbeizuführen, die Säure muß mindestens ein spezifisches Gewicht von 1,230 zeigen, wie Kellner neuerlich zeigte (Zeitschr. d. deutsch. Öl- und Fettind. **41**, 1921 u. **22**, 1922). Steinfels wählte diese Dichte um den Einfluß auszuschalten, den Chloride bei der Oxydation mit Bichromat auf die Bestimmung von Reinglyzerin nehmen. Nach neuerlicher Durchführung von Glyzerinbestimmungen in mit Kochsalz stark versetzten chemisch reinen Glyzerinen zeigte sich jedoch, daß der Fehler in der Analyse bei Anwendung einer Schwefelsäure von der Dichte 1,175 größer ist, als der, den Chloride verursachen.

leidlich gute Resultate, doch bietet diese Komplikation keinerlei Vorteil. Ebenso unnötig ist es, die Schwefelsäure durch Natronlauge zu neutralisieren.

1 ccm N/10 Thiosulfat entspricht 0,00065757 g Glyzerin. Bei genau hergestellter Bichromatlösung kann der blinde Versuch im allgemeinen entbehrt werden. Bei wesentlicher Abweichung der Temperatur der Lösung von 15° C ist die Titerveränderung wie folgt zu berücksichtigen:

| Temperatur der Bichromatlösung °C | Titer der Thiosulfatlösung von 15° C ccm | Temperatur der Bichromatlösung °C | Titer der Thiosulfatlösung von 15° C ccm |
|---|---|---|---|
| 11 | 50,10 | 18 | 49,93 |
| 12 | 50,07 | 19 | 49,90 |
| 13 | 50,05 | 20 | 49,87 |
| 14 | 50,02 | 21 | 49,85 |
| 15 | 50,00 | 22 | 49,82 |
| 16 | 49,98 | 23 | 49,80 |
| 17 | 49,95 | | |

Normann und Hügel[1]) haben bei der Prüfung gehärteter Fette die Steinfelssche Methode des Bichromatverfahrens als sehr brauchbar befunden. Auch die „Internationalen Standardmethoden 1911" führen die Bichromatmethode als offiziöse Glyzerinbestimmung in ihrer Vorschrift, sie ist heute die weitaus verbreitetste Glyzerinbestimmungsart für Rohglyzerine, Glyzerinwässer und Unterlaugen.

Es ist bereits erwähnt, daß Lewkowitsch[2]) auf Grund seiner Untersuchungen das Azetinverfahren zur Untersuchung der Rohglyzerine sehr empfohlen, das Bichromatverfahren dagegen für diesen Zweck sehr ungeeignet erklärt hat. Nachstehend lassen wir einige vergleichende Versuche von ihm folgen:

Vergleich der Azetin- und Bichromatmethode bei Saponifikat-Rohglyzerinen.

| Saponifikat-Rohglyzerin | Azetinmethode % | Bichromatmethode (Reinigung mittels Kupfersulfat) % |
|---|---|---|
| 1 | 88,91; 90,75; 90,43 | 93,68; 94,21; 94,71; 94,90 |
| 2 | 90,69; 90,74 | 92,70; 93,08 |
| 3 | 94,02; 94,12 | 97,26; 97,94 |
| 4 | 86,23; 85,42 | 86,72; 86,41 |

[1]) Chem. Umschau 1916, S. 45.
[2]) Z. f. anal. Chem. 1904, S. 562.

Vergleich der Azetin- und Bichromatmethode bei Destillatglyzerinen.

| Destillat-glyzerin | Azetinmethode % | Bichromatmethode (Reinigung mittels Kupfersulfat) % |
|---|---|---|
| 1 | 87,76; 86,16; 86,22 | 89,70; 89,22 |
| 2 | 83,51; 83,68 | 89,44; 89,73 |
| 3 | 83,10; 82,98 | 83,90; 83,56; 83,52 |

Vergleich der Azetin- und Bichromatmethode bei Unterlaugenglyzerinen.

| Beschreibung der Probe | Azetinmethode % | Bichromatmethode (Reinigung mittels Kupfersulfat) % | Bichromatmethode (Reinignng mittels Silberkarbonat und basisch. Bleiazetat) % |
|---|---|---|---|
| Seifenrohglyz. | 86,66 | 86,45 | — |
| " | 86,15; 86,06 | 86,01; 86,34 | — |
| " | 75,02 | 75,38; 75,10 | — |
| " | 80,51; 80,66 | 80,37; 80,04 | — |
| " | 78,93 | 79,41 | — |
| " | 85,94 | 85,43 | — |
| " | 79,84 | 79,23 | — |
| " | 83,05; 83,07 | 83,99; 84,65 | — |
| " | 78,48; 78,55; 78,89 | 81,42; 81,60; 81,23 | — |
| " | 80,46;80,82;80,28;80,61 | 82,56;83,03;83,23;83,89 | — |
| " | 76,56; 77,45 | 79,36; 79,01 | — |
| " | 81,44; 81,19 | 82,51; 82,61 | — |
| " | 81,42 | 82,21 | — |
| " | 79,18 | 81,52; 81,94 | — |
| " | 75,20 | 78,79 | — |
| " | 72,98 | 77,04 | — |
| " | 72,01 | 77,44 | — |
| Das letzte Rohglyzerin weiter konzentriert | 74,73 | 78,35 | — |
| Seifenrohglyz. | 77,31 | 77,96; 78,60 | 78,30; 78,33; 78,69 |
| " | 76,53; 76,71 | 78,17; 78,24 | 79,25; 79,53 |

Die Azetinmethode empfiehlt sich nach Lewkowitsch um so mehr für die Analyse von Seifen-Rohglyzerinen, wie auch der Rückstände von der Glyzerindestillation, die Polyglyzerine enthalten und daher bei der Bichromatmethode ebenfalls oxydiert und somit auch auf Glyzerin berechnet werden würden, während die Polyglyzerine beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in Ester übergeführt werden. So hat er nachgewiesen, daß Unterlaugenglyzerine, welche Polyglyzerine enthielten, bei dem Azetinverfahren weniger als 80% Glyzerin anzeigten.

Sind die Laugen richtig gereinigt, so führen nach Lewkowitsch die Azetinmethode und die Bichromatmethode zu praktischen iden-

tischen Resultaten; sind die Verunreinigungen nicht vollständig entfernt, so liefert die Bichromatmethode zu hohe Werte.

Zur Untersuchung von Unterlaugenglyzerinen gibt Lewkowitsch[1]) noch das folgende Verfahren an: 1000 g Unterlauge werden zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich Fettsäuren usw. als eine ölige Schicht oben abscheiden. Diese wird abfiltriert und die klare Lösung eingedampft. Das Salz, das sich hierbei ausscheidet, wird mit einem Löffel ausgeschöpft und auf der Filterpumpe abgesaugt. Wenn schließlich nur noch einige ccm der Lösung übrig sind, werden sie dem Salze zugesetzt. Dieses wird mit einem Gemisch aus 3 Volumen Alkohol und 1 Volumen Äther ausgezogen. Das alkoholische Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft und das erhaltene Rohglyzerin nach der Azetinmethode untersucht.

Im Fabrikslaboratorium, in dem die Reinigung der Seifenunterlaugen dem Fabrikationsverfahren angepaßt wird, kann dieser Analysengang abgekürzt werden, indem man die ätheralkoholische Lösung auf dem Wasserbad eindampft, rasch auf 150° C erhitzt, wiegt, das Glyzerin verbrennt und wieder wiegt. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Rohglyzerin. Nach Lewkowitsch hat diese abgekürzte Methode, wie eine große Anzahl von Versuchen, die mit der Azetinmethode sorgfältig kontrolliert wurden, zeigte, befriedigende Resultate geliefert:

| Nr. | Spezifisches Gewicht | Freies Alkali als $Na_2O$ % | Glyzerin in Prozenten | |
|---|---|---|---|---|
| | | | nach der 1000 ccm-Methode | nach der Bichromatmethode (Reinigung mit Kupfersulfat) |
| 1 | 1,120 | 2,39 | 5,86 | 6,62; 6,80 |
| 2 | 1,114 | 1,58 | 7,36 | 8,48; 8,43 |
| 3 | 1,216 | — | 5,70 | 5,89; 5,81 |
| 4 | 1,1025 | 0,927 | 6,69 | 7,45; 7,33 |
| 5 | 1,0975 | 0,452 | 5,90 | 5,90; 6,09 |
| 6 | 1,1050 | 0,678 | 5,25 | 5,34; 5,43 |
| 7 | 1,0925 | 0,809 | 6,10 | 5,92; 5,88 |
| 8 | 1,1025 | 1,6 | 5,64 | 5,65 |
| 9 | 1,095 | 0,863 | 6,96 | 6,92; 6,93 |
| 10 | 1,2025 | 1,933 | 9,75 | 9,68; 9,67 |
| 11 | 1,0925 | 0,51 | 6,96 | 6,95; 7,07 |
| 12 | 1,09 | 0,768 | 6,62 | 6,78; 7,42 |
| 13 | 1,15 | 0,657 | 5,70 | 5,42; 5,45 |
| 14 | 1,225 | — | 11,57 | 12,50; 12,6 |
| 15 | — | 0,49 | 3,57 | 4,59 |
| 16 | — | — | 7,55 | 7,66; 7,69 |

In vorstehender Zusammenstellung bedeuten die Laugen, deren spezifisches Gewicht 1,2 übersteigen, teilweise eingedampfte Laugen; alle übrigen sind ursprüngliche Unterlaugen.

[1]) Chem. Technologie u. Analyse der Öle usw. Braunschweig, Bd. 2, S. 697.

### d) Das Isopropyljodidverfahren.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glyzerin bildet sich Isopropyljodid nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 5\,HJ = C_3H_7J + 3\,H_2O + 2\,J_2.$$

Das Isopropyljodid reagiert mit Silbernitrat unter Bildung von Jodsilber und Propylen:

$$C_3H_7J + AgNO_3 = AgJ + C_3H_6 + HNO_3.$$

Auf dieses Verhalten gründen Zeisel und Fanto[1]) das nachfolgende Verfahren zur Bestimmung des Glyzerins: 20 g Fett werden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols säuert man mit Essigsäure an (Salzsäure und Schwefelsäure sind zu vermeiden) und scheidet die Fettsäure in bekannter Weise ab. — Einen Teil der so gewonnenen Glyzerinlösung (nicht mehr als 5 ccm, da sonst die Jodwasserstoffsäure zu sehr verdünnt wird) wägt oder mißt man in das Kochkölbchen *A* des Apparates (Abb. 63)[2]) und fügt ein Stückchen Bimsstein, sowie 15 ccm wässerige Jodwasserstoffsäure hinzu. Letztere soll eine Dichte von 1,9 (ca. 68 $^0/_0$) haben. — Bei Untersuchung wasserfreier Substanzen, bei denen die Einwage so zu bemessen ist, daß nicht mehr als 0,4 g AgJ entsteht, genügt eine 57 proz. Säure von 1,7 spezifischem Gewicht. Man setzt das Kölbchen sofort an den Apparat, beginnt gleichzeitig mit dem Einleiten von Kohlensäure durch das Ansatzrohr *a* (3 Blasen in der Sekunde) und destilliert bei mäßigem Sieden unter Benutzung eines Glyzerinbades. Das Destillat geht durch den Aufsatz *B*, welcher etwa 5 ccm einer Aufschlämmung von ca. 0,5 g rotem Phosphor, der vorher durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol und Wasser von Verunreinigungen zu befreien ist, in Wasser enthält und zur Entfernung von Jod- und Jodwasserstoffdämpfen aus dem Destillat dient. Das so gereinigte Isopropyljodid gelangt in einen mit 45 ccm alkoholischer Silbernitratlösung (40 g geschmolzenes $AgNO_3$ werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol auf 1 l gebracht und nach 24 Stunden, eventuell auch vor dem Gebrauch, filtriert) beschickten Erlenmeyer-Kolben, in dem die Umsetzung unter Bildung von Jodsilber erfolgt. Zur Sicherheit ist noch ein kleines, mit 5 ccm Silberlösung beschicktes Kölbchen *D* vorgelegt.

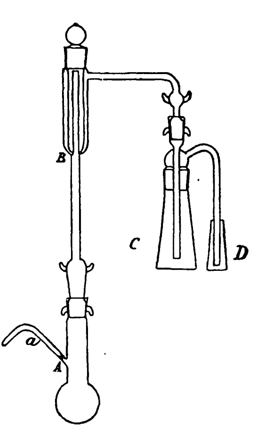


Abb. 63. Glyzerinbestimmung nach Zeisel-Fanto.

Die Dauer der Destillation beträgt 2 bis 4 Stunden. Der Endpunkt wird durch Auswechseln der Auffangeflüssigkeit kontrolliert.

[1]) Zeitschr. landw. Vers.-Wesen Öst. 1902, S. 729.
[2]) Lieferant: Paul Haak, Wien, Garelligasse.

Zur Bestimmung des gebildeten Jodsilbers bringt man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 450 ccm, gibt 10 bis 15 Tropfen verdünnter Salpetersäure und verfährt dann in bekannter Weise. Das gefundene Jodsilber, multipliziert mit 0,3922, ergibt die vorhandene Glyzerinmenge.

Merkliche Mengen von Schwefelverbindungen, Alkohole, Ester und Äther, soweit sie durch Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide liefern, stören die Bestimmungen und müssen nach Möglichkeit vorher durch Destillation oder Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt werden. Sulfate werden durch Bariumazetat unschädlich gemacht.

Die mit Triazetin, Fetten und wässerigen Glyzerinlösungen ausgeführten Beleganalysen lieferten nach J. Marcusson[1]) sehr befriedigende Zahlen.

Bei der Prüfung von Unterlauge mit der Isopropyljodidmethode verfährt Fanto[2]) wie folgt: Kann ein Fehler von einigen Zehntelprozenten vernachlässigt werden, so werden 20 ccm Lauge mit ungefähr dem doppelten oder dreifachen Volumen Wasser verdünnt, die Schwefelsäure in der Hitze mit Bariumazetat ausgefällt, nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 100 ccm, aufgefüllt, abfiltriert oder klar abgegossen und dann untersucht. Ist große Genauigkeit erwünscht, so werden 20 ccm Lauge wie oben verdünnt, die dem Chlorgehalt entsprechende Menge festes Silbersulfat zugefügt, einige Minuten unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt nnd die Schwefelsäure mit heißer Bariumazetatlösung ausgefällt, Das Volumen des entstandenen Niederschlags kann nicht mehr vernachlässigt werden. Die Flüssigkeit wird daher filtriert (eine Trübung der ersten Anteile schadet nicht), der Niederschlag bariumfrei gewaschen und Filtrat und Waschwasser im schief gestellten Kolben auf ca. 80 ccm eingedampft. Die anfänglich durchs Filter gegangene geringe Menge Niederschlag färbt sich hierbei dunkel. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit im Meßkolben mit Hilfe des zum Ausspülen des Kochkolbens verwendeten Wassers auf 100 ccm gebracht und werden hiervon 5 ccm, entsprechend 1 ccm der ursprünglichen Unterlauge, zur Bestimmung des Glyzeringehalts benützt.

Willstaetter und Medinaveitia[3]) haben eine Modifikation des Verfahrens von Zeisel und Fanto gebracht, welche seine Nachteile: Benützung von großen Mengen Fett und Jodwasserstoffsäure, Verwendung von alkoholischer Lauge und damit durch Alkohol bedingte Fehlerquelle vermeidet. Das Glyzerid (etwa 0,2 g) wird im Zersetzungskolben des Zeisel-Fantoschen Apparats abgewogen und mit 100 ccm Jodwasserstoffsäure (1,8) versetzt. Man erwärmt dann zunächst auf 100 bis 115° C, bis die Reaktion eintritt, die sich durch starke Jodausscheidung und Fällung der vorgelegten Silberlösung zu erkennen gibt. Dann hält man die Tempe-

---

[1]) Ubbelohde u. Goldschmidt, 1. Bd., S. 256.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 413.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 1912, S. 2825.

ratur noch so lange konstant (20 bis 40 Minuten), bis die Silberlösung sich wieder geklärt hat und die Zersetzung so gut wie beendigt ist. Dann wird die Temperatur auf 130 bis 140° C gesteigert und die Erhitzung noch mindestens eine Stunde lang fortgesetzt.

Durch diese Methode wird die große Fettmenge, wie sie Zeisel und Fanto benützten, überflüssig, und die Verseifung vermieden. — Die Zahlen, die Willstaetter erhält, fallen ein wenig niedriger aus als nach dem Zeisel-Fantoschen Verfahren.

Nach Versuchen von Lewkowitsch[1]) ist die Isopropyljodidmethode nicht zu empfehlen, da sie zu ungenaue Resultate gibt; er scheint aber mit diesen Erfahrungen allein dazustehen. So hat F. Schulze[2]) nachgewiesen, daß sie an Genauigkeit fast alle Verfahren übertrifft. Auch Fahrion hat sich sehr günstig über das Verfahren geäußert, und Verbeek schreibt: „Die Isopropyljodidmethode dürfte seiner Zeit für unreine Substanzen die genaueste aller Methoden sein, da man in den Produkten der Glyzerinfabrikation noch keine Bestandteile nachgewiesen hat, die sich, ebenso wie das Glyzerin, in Isopropyljodid verwandeln lassen. Leider ist die Methode etwas zeitraubend und infolge des Jod- und Silberverbrauchs sehr teuer. Auch ist die Apparatur ziemlich kostspielig und zerbrechlich." Dabei wurde übersehen, daß bei Anwesenheit von Trimethylenglykol auch das Verfahren versagt.

Nach Holde stören merkliche Mengen von Schwefelverbindungen, Alkohole, Ester und Äther, soweit sie durch wässerige Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide liefern, die Bestimmung und müssen tunlichst vorher durch Destillation oder Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln entfernt werden.

Die Jodidmethode liefert gute Resultate, wird aber meist nur zu wissenschaftlichen Untersuchungen herangezogen. Wegen seiner Umständlichkeit und hohen Kosten wird diese Art Glyzerinbestimmung in der Glyzerinindustrie nur wenig benützt.

### e) Das Extraktionsverfahren.

Die bisher besprochenen chemischen Methoden zur Bestimmung des Glyzerins sind sämtlich indirekte. Es wäre von großem Werte, ein Verfahren zu besitzen, welches das Glyzerin in reiner Form abzuscheiden und als solches zu wägen gestattet. Die nach dieser Richtung unternommenen Versuche haben meist nicht zu günstigen Resultaten geführt, indem letztere teils zu niedrig ausfielen infolge der Verflüchtigung des Glyzerins beim Eindampfen, teils zu hoch infolge Verunreinigung des abgeschiedenen Glyzerins mit Fremdstoffen. Beide Fehlerquellen sollen bei dem Extraktionsverfahren von Shukoff und Schestakoff vermieden sein, einmal durch Verwendung verhältnismäßig niedriger Verdampfungstemperaturen, sodann durch Wahl geeigneter Entwässerungs- und Lösungsmittel.

---

[1]) Chemie u. Anal. d. Fette usw., Bd. 1, S. 314.

[2]) Chem. Ztg. 1905, S. 976.

Shukoff und Schestakoff[1]) verfahren bei Untersuchung von Rohglyzerin wie folgt: Ist die Lösung alkalisch, so wird sie mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, von einem etwaigen Niederschlag oder einer Trübung abfiltriert und dann mit Pottasche bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Saure Flüssigkeiten werden ebenso mit Pottasche schwach alkalisch gemacht. Die so erhaltene Glyzerinlösung wird bei einer 80° C nicht übersteigenden Temperatur, also z. B. im Wasserbad, das aber nicht bis zum Sieden erhitzt werden darf, bis zur Sirupdicke eingedampft. Bei Rohglyzerinen aus Unterlaugen, die dabei Salze ausscheiden, dampft man bis zu breiiger Konsistenz ein. Das Eindampfen darf nicht bei zu hoher Temperatur erfolgen und nicht zu lange dauern, da sonst leicht Glyzerinverluste eintreten können. Von dem zu untersuchenden Material wird so viel zur Analyse genommen, daß die darin enthaltene Menge reinen Glyzerins 1 g nicht übersteigt. Bei dieser Quantität genügt es, die abgedampfte Flüssigkeit mit 20 g geglühtem und gepulvertem Natriumsulfat zu vermischen, um eine fast trockene pulverförmige Masse zu erhalten, die sich leicht in die Papierhülse des Extraktionsapparates einfüllen läßt. Von den genannten beiden Chemikern wird ein Apparat benützt, in den eine Hülse von 10 cm Länge paßt (Abb. 64). Der Apparat sowie die Kölbchen müssen geschliffene Glasstöpsel haben, da Gummi- und Korkstöpsel vom Azeton stark angegriffen werden. Die Extraktion erfolgt mit Azeton, das vorher mit geglühter Pottasche gut getrocknet und destilliert wurde; sie dauert 4 Stunden. Sollte nach dem Abdestillieren des Azetons das Glyzerin auf der Oberfläche Fetttröpfchen zeigen, so sind diese leicht durch Abspülen mit leicht siedendem Petroläther zu entfernen. Das Glyzerin wird sodann in dem Extraktionskölbchen in einem Luftbad bei 75 bis 80° C bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet, was in 4 bis 5 Stunden erreicht wird. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur des Kölbchens die angegebene Grenze nicht übersteigt. Deshalb muß die Thermometerkugel dicht am Boden des Kölbchens angebracht sein. Das Glyzerin wird dann gewogen; das Kölbchen muß dabei mit geschliffenem Glasstopfen verschlossen werden. Das so erhaltene Glyzerin ist bei sorgfältigem Arbeiten vollkommen frei von Asche.

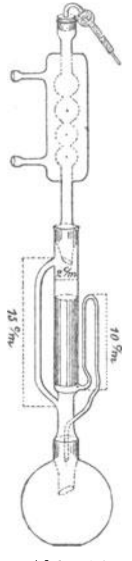


Abb. 64. Glyzerinbestimmung nach Shukoff und Schestakoff.

Bei Glyzerinen, die mehr als 40% Glyzerin enthalten, ist ein vorheriges Eindampfen nicht erforderlich; das Glyzerin kann direkt mit Natriumsulfat vermischt werden.

Die Ergebnisse des Verfahrens von Shukoff und Schestakoff stimmen nach Mitteilung der Dynamit-Aktiengesellschaft in

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, **18** 1905, S. 294.

Schlebusch[1]) bei Untersuchung von Glyzerinwasser und Seifenunterlaugen mit den nach andern Methoden ermittelten Werten befriedigend überein; die Differenzen betragen meist nur einige Zehntelprozente. Bei Roh- und Reinglyzerinen wurden allerdings nicht selten Abweichungen von 1 % und mehr beobachtet. Die Werte liegen meistens ein wenig zu hoch. Zu ganz ähnlichem, aber etwas weniger günstigerem Ergebnis ist W. Landsberger[2]) gekommen, der besonders die stark mit organischen Substanzen verunreinigten Glyzerinwässer der fermentativen Fettspaltung einerseits nach der Extraktionsmethode, andererseit nach dem Azetinverfahren untersucht hat. Die Resultate seiner Untersuchungen sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt.

Glyzerinbestimmung in Rohglyzerinen.

| Art des Glyzerins | Fermentatives Rohglyzerin aus Leinöl | Fermentatives Rohglyzerin aus Palmkernöl | Saponifikat-Rohglyzerin | | Fermentatives Rohglyzerin, nicht gereinigt |
|---|---|---|---|---|---|
| Spez. Gewicht . . | 1,242 | 1,243 | 1,255 | 1,241 | 1,234 |
| Glyzeringehalt nach der Azetinmethode in % | 89; 89 | 89,9; 89,7 Mittel: 89,8 | 95,0; 95,4 Mittel: 95,2 | 88,1; 86,9 87,7; 87,1 Mittel: 87,5 | 76,7; 76,2 Mittel: 76,5 |
| Glyzeringehalt nach der Extraktionsmethode in % | 90,2 | 91,1 | 96,1 | 90,4 | 75,6 |
| Mehr- bzw. Minderbefund nach der Extraktionsmethode in % . . | + 1,2 | + 0,3 | + 0,9 | + 2,9 | — 0,9. |

Zu den Ergebnissen der Analysen bemerkt J. Marcusson[3]): „Außer Glyzerin werden offenbar auch geringe Mengen von Fremdstoffen durch das Azeton ausgezogen. Dementsprechend ist das Glyzerin meist bräunlich gefärbt.“ „Ein Vorzug des Extraktionsverfahrens liegt, wie bereits erwähnt, in der Möglichkeit, das Glyzerin in Substanz zu isolieren, ferner darin, daß die Versuchsausführung wenig manuelle Arbeit erfordert. Man kann daher bequem eine Reihe von Bestimmungen nebeneinander ausführen. Dem gegenüber ist allerdings zu berücksichtigen, daß eine Bestimmung infolge der langen Extraktions- und Trocknungsdauer im günstigsten Falle etwa 10 Stunden erfordert, daß ferner die Genauigkeit der Ergebnisse doch nicht in allen Fällen ausreichend ist. Es dürfte sich daher empfehlen, das Extraktionsverfahren nur für Kontrollbestimmungen heranzuziehen.“

[1]) Z. f. angew. Chemie 18, 1905, S. 1656. [2]) Chem. Revue 1905, S. 150.
[3]) Ubbelohde und Goldschmidt, 1. Bd., S. 257 u. 259.

Glyzerinbestimmung in fermentativen Glyzerinwässern.

| Art des Glyzerins | Teilweise eingedampft. ferment. Glyzerinwasser | Teilweise eingedampft. ferment. Glyzerinwasser | Teilweise eingedampft. ferment. Glyzerinwasser | Glyzerinwasser aus Rizinusöl | Glyzerinwasser aus Rizinusöl | Glyzerinwasser aus Palmkernöl | Glyzerinwasser aus Leinöl | Glyzerinwasser aus Rizinusöl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spez. Gewicht . . | 1,154 | 1,171 | 1,152 | 1,051 | 1,059 | 1,045 | 1,057 | 1,052 |
| Glyzeringehalt nach der Azetinmethode in % . | 36,7 | 50,7 | 38,2 | 13,7; 14,0; 13,5 Mittel: 13,7 | 14,8; 14,9; 14,9 Mittel: 14,9 | 15,1; 15,1 | 19; 18,7 Mittel: 18,9 | 12,2; 12,2 |
| Glyzeringehalt nach der Extraktionsmethode in % . | 40,4; 39,9 Mittel: 40,2 | 50,6 | 40,3 | 13,7 | 15,1 | 15,0 | 19,1 | 11,8 |
| Mehr- bzw. Minderbefund nach der Extraktionsmethode in % . . . | + 3,5 | — 0,1 | + 2,1 | 0 | + 0,2 | — 0,1 | + 0,2 | — 0,4 |

Glyzerinbestimmung in fermentativen Glyzerinwässern.

| Art des Glyzerins | Glyzerinwasser aus Kottonöl | Glyzerinwasser aus Kottonöl | Glyzerinwasser aus Kottonöl | Glyzerinwasser aus Kottonöl | Glyzerinwasser aus Leinöl | Glyzerinwasser aus Leinöl | Glyzerinwasser aus Leinöl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spez. Gewicht . . . . . | 1,064 | 1,043 | 1,057 | 1,045 | 1,065 | 1,058 | 1,064 |
| Glyzeringehalt nach der Azetinmethode in % | 19,4 | 8,5 | 19,2 | 13,5 | 21,7; 21,9; 22,1; 21,9 Mittel: 21,9 | 19,5; 19,5 | 21,5 |
| Glyzeringehalt nach der Extraktionsmethode in % . . . . . . . . . | 20 | 8,5 | 18,9 | 13,1 | 22,7; 22,8; 23,2; 23,0 Mittel: 22,9 | 19,4 | 21,2 |
| Mehr- oder Minderbefund nach der Extraktionsmethode in % . . . . . . | + 0,6 | + 0,4 | — 0,3 | — 0,4 | + 1,0 | — 0,1 | — 0,3 |

### f) Die Destillationsmethode.

Die verschiedenen chemischen Methoden zur Bestimmung von Glyzerin in Ölen oder Fetten, Glyzerinwässern, Rohglyzerinen, sowie auch in raffinierten Rohglyzerinen haben wir besprochen und dabei gesehen, daß in dem zu untersuchenden Produkt vorhandene Verunreinigungen das Resultat beeinflussen.

Um von der Gegenwart organischer Verunreinigungen unabhängig zu sein, wird in Amerika das Rohglyzerin vor der Analyse nach Janssens[1]) der Destillation unterworfen, wozu

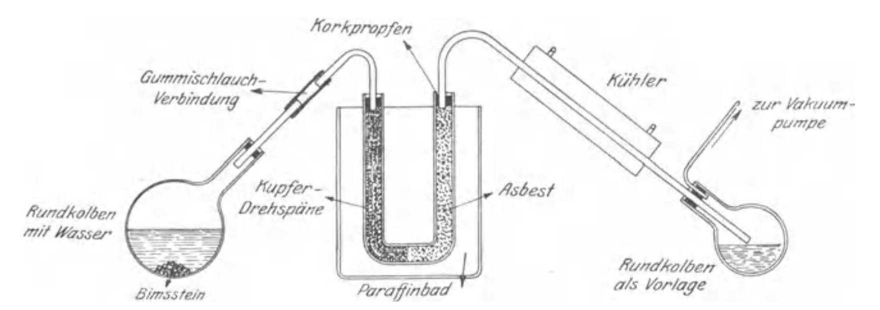



Abb. 65. Destillierapparat für Glyzerinbestimmungen nach Janssens.

der in Abb. 65 abgebildete Apparat dient. Von einem U-Rohr wird der eine Schenkel mit Kupferdrehspänen, der andere mit Asbest lose gefüllt. Auf die Asbestschicht wird dann nur so viel Glyzerin gegossen, als sie bequem aufzusaugen vermag, ein Pfropfen von frischem Asbest oben aufgelegt und der Apparat, wie die Abbildung zeigt, verbunden. Das Paraffinbad wird auf 200° C erwärmt und das Wasser in dem Rundkolben so lange zum Sieden erhitzt, bis sich in dem als Vorlage dienenden kleineren Rundkolben so viel Glyzerinwasser angesammelt hat, als der 10- bis 20fachen Menge des voraussichtlich vorhandenen Glyzerins entspricht. Diese Lösung kann dann im Vakuum eingedampft und gewogen oder ihr spez. Gewicht bestimmt oder ihr Glyzeringehalt nach einer der beschriebenen chemischen Methoden ermittelt werden. — Daß man auf diese Weise ein zuverlässiges Resultat erhält, ist wohl kaum anzunehmen.

Probedestillation nach O. Heller und B. Jaffé. Zur Wertbestimmung des Rohglyzerins für die Destillation wird öfter eine Probedestillation vorgenommen. Heller[2]) empfahl das folgende Verfahren: Man wägt in einem hierfür geeigneten, etwa 500 g Wasser fassenden Glaskolben *A* (Abb. 66) genau 100 bis 200 g des fraglichen Rohglyzerins ab, setzt ihn in ein Luftbad *B*, das mit einem Gasbrenner *C* erhitzt wird, und verbindet diesen Destillationskolben durch Glasrohre mit drei bis vier Vorlagen, die man sich aus passenden Glasgefäßen zurechtmacht. In die letzte Vorlage

[1]) Seifens.-Ztg. **33**, 1906, S. 286.
[2]) Seifenfabr. 1893, S. 453. — Chem. Ztg. Rep. 1894, S. 28.

bringt man etwas Wasser. Die Verbindungsrohre von einer Vorlage zur andern biegt man sich zu je drei bis vier Windungen, die dann von der umgebenden Luft umspült als Kühlschlangen wirken. In den Destillationskolben, der das Glyzerin enthält, führt man außer dem nach der I. Vorlage führenden Schlangenrohre noch ein Thermometer und ein offenes, auf die Oberfläche des Glyzerins gerichtetes Glasrohr ein und saugt nun, nach Anschluß dieser ganzen Kombination resp. der letzten Vorlage an eine Luftpumpe oder Wasserluftpumpe, einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat. Die Luft bläst permanent auf das Glyzerin, und sobald seine Temperatur auf 120° C gestiegen ist, beginnt die Destillation, die sich bei 180° C zu einem strömenden Übergehen des Glyzerins steigert. Ist keine Destillation mehr zu beobachten, so unterbricht man den

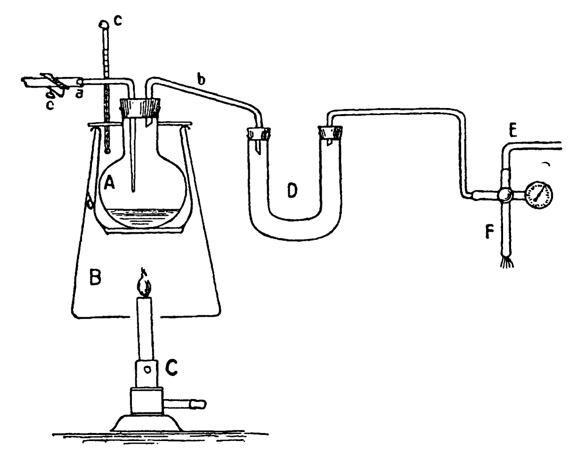



Abb. 66. Apparat zur Probedestillation von Rohglyzerin nach O. Heller.

Prozeß und wiegt die einzelnen Vorlagen, deren Tara man sich genau notiert hat. Das Plus der Tara ist das gewonnene Destillat resp. die erhaltene Ausbeute. In dem in der letzten Vorlage enthaltenen Wasser kann man sich nun noch vergewissern, daß keine Spur Glyzerin etwa durch die Luftpumpe mit abgesaugt, also verloren gegangen ist. Sie zeigt bei richtiger Handhabung, die man sehr bald heraus hat, gewöhnlich kein Glyzerin mehr, das Wasser schmeckt nicht mehr süß und gibt auch mit der Mohrschen Wage keinen Ausschlag mehr. In der Abbildung ist ein U-förmiges Glasrohr als Vorlage *D* skizziert, das entsprechend gekühlt werden muß, um Glyzerinverluste hintanzuhalten.

Der von Jaffé[1]) zusammengestellte Destillationsapparat ist in Abb. 67 abgebildet. *A* ist eine tubulierte Retorte, dio mit mehreren Vorlagen, $B$, $B_1$, $B_2$, verbunden ist. Die erste oder die beiden ersten Vorlagen sind leer, die folgenden mit wenig Wasser gefüllt, und die

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **23**, 1893, S. 123.

letzte steht mit einer Wasserluftpumpe *C* in Verbindung. In den Tubus der Retorte ist außer dem Thermometer ein offenes, 3 bis 4 mm weites Kupferrohr *D* mittels eines durchbohrten runden Stückes einer Asbestplatte eingesetzt. Der ganze Tubus wird mit Lehm verschmiert. Das Rohr *D* reicht entweder bis in die Flüssigkeit und wird dann zweckmäßig durch ein übergestülptes Glasrohr vor der direkten Berührung mit ihr geschützt, oder man läßt es nur bis zum Flüssigkeitsspiegel reichen. Vor das offene Ende des Rohrs *D* stellt man einen Bunsenbrenner *E*. Wird der Brenner angezündet und die Luftpumpe in Gang gesetzt, so werden die Verbrennungsprodukte des Gases, gemischt mit atmosphärischer Luft, eingesaugt, und sie bewirken die Destillation der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit. Den zweiten Brenner *F* benutzt man hauptsächlich zum Beginn der Operation, um die Flüssigkeit schneller auf die Destillationstemperatur zu bringen, obgleich dies ohne äußere Erwärmung auch gelingt. Die Destillation erfolgt zwar auf diese Weise nicht mit reinem Wasserdampf, da auch die übrigen Verbrennungsprodukte des Leuchtgases,

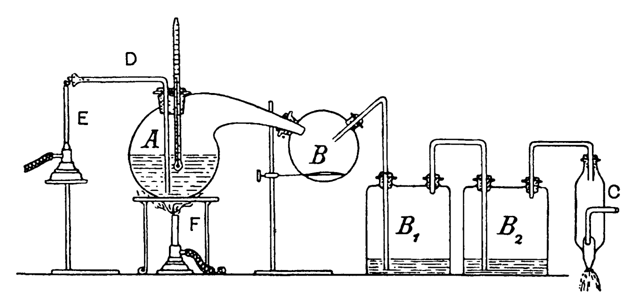



Abb. 67. Apparat zur Probedestillation von Rohglyzerin nach Jaffé.

insbesondere Kohlensäure und Kohlenoxyd, und außerdem atmosphärische Luft gleichzeitig durch die zu destillierende Flüssigkeit gesaugt werden; das ist aber in diesem Falle ohne Belang. Sollen die übrigen Verbrennungsprodukte ausgeschlossen werden, so kann statt der Leuchtgasflamme eine Wasserstoffflamme verwendet werden.

Die Regelung der Temperatur kann leicht durch die Stärke des Wasserstromes der Luftpumpe, die Größe der Leuchtgasflamme und die Länge des Metallrohrs bewirkt werden. Das in den Vorlagen, die während der Destillation gekühlt werden müssen, angesammelte Destillat kann gewogen und außerdem der Glyzeringehalt aus dem spez. Gewicht oder nach einer andern Methode ermittelt werden.

Landsberger[1]) bemerkt zu dem Verfahren von Heller und Jaffé: „Da stark alkalische Glyzerine häufig sehr schäumen, hält Verfasser eine vorherige Neutralisierung für notwendig. Bei sehr aschereichen und besonders bei Laugenglyzerinen gibt das Verfahren, wie Verfasser häufig beobachtet hat, sehr ungenaue Resultate. Gegen Schluß der Destillation tritt durch Einwirkung der angereicherten

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3, S. 121.

Salze auf konzentrierte Glyzerine Akroleinbildung ein, die viel stärker ist als im Großbetrieb." — Wir haben gegen diese Verfahren das Bedenken, daß Zersetzungen und Verluste von Glyzerin eintreten, da die Destillation durch die atmosphärische Luft bewirkt wird, diese auf das erhitzte Glyzerin direkt einwirkt, außerdem ist erfahrungsgemäß die Kondensation des Glyzerins aus Verbrennungsgasen unvollständig.

### Die Destillationsmethode der Protolgesellschaft.

Der Umstand, daß die nach dem Protolverfahren gewonnenen Glyzerine erhebliche Mengen organischer Verbindungen enthalten, die es unmöglich machen, mit Hilfe der gebräuchlichen chemischen Methoden zu einer zuverlässigen Glyzerinbestimmung zu kommen, hat während des Krieges das damalige Militärversuchsamt, die heutige „chemische Reichsanstalt", zur Ausarbeitung einer auf dem Destillationsprinzip beruhenden Untersuchungsmethode zur Bewertung von Rohglyzerinen und glyzerinhaltigen Produkten veranlaßt. Diese Untersuchungsmethode war auch vom Reichsausschuß für Öle und Fette als maßgebend anerkannt. Der vom Militärversuchsamt benützte Apparat ist in Abb. 68 abgebildet, und die Destillation wird nach der von dem genannten Amt herausgegebenen Arbeitsvorschrift wie folgt ausgeführt[1]):

Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden, etwa 10 bis 20 g Reinglyzerin enthaltenden Probe (500 ccm Würze, vorher auf dem Wasserbad auf $^1/_3$ bis $^1/_4$ eingedampft, oder 100 g Schlempe, oder ca. 25 g Rohglyzerin) wird quantitativ in einen Claisenkolben gefüllt, mit einem Tropfen Elain versetzt und evakuiert. Dann erfolgt Erwärmung des Luftbades allmählich bis auf etwa 210° C, wobei innerhalb $^3/_4$ bis 1 Stunde die Hauptmenge des Gesamtwassers abdestilliert. Die Glyzerinvorlage befindet sich in einem Becherglas mit 80 bis 85° C warmem Wasser. Der sich darüber befindende Kühler (I) ist zunächst gleichfalls mit warmem Wasser von 80 bis 85° gefüllt und zweckmäßig während der Destillation durch mehrmaliges Aufsaugen frischen Wassers aus dem Becherglas auf dieser Temperatur gehalten. Die Verdampfung des Wassers und das nachträgliche Durchleiten des Wasserdampfes wird zweckmäßig so geregelt, daß in der Sekunde 1 bis 3 Tropfen Wasser in die erste Vorlage unter Kaltwasserkühler II tropfen.

---

[1]) Seifenfabrikant 1920, S. 373. — Der Apparat wird nach Vorschrift von der Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstr. 47, geliefert. W. Herbig (Z. f. d. Deutsche Öl- und Fettindustrie 1921) bemerkt zu der Destillationsmethode: „Da das Protolverfahren vermutlich in Zukunft nicht mehr ausgeübt werden wird, wird man nach Auflösen der R. A. wohl auf die üblichen Glyzerinbestimmungen zurückkommen. — Wir glauben aber, daß für stark verunreinigte Rohglyzerine bzw. glyzerinhaltige Wässer in vielen Fällen gerne zum Destillationsverfahren gegriffen werden wird, nicht nur aus analytischen Gründen, sondern um auch die Qualität der erreichbaren Destillate kennen zu lernen, da diese Art Destillation ganz an die Betriebsverhältnisse angepaßt ist.

Sobald bei etwa 200 bis 210° C die Hauptmenge des Wassers aus dem Claisenkolben verschwunden ist, was sich in der Trockenheit der an den Glaswandungen ausgeschiedenen Salze und an dem Erscheinen kleiner Glyzerintröpfchen im seitlichen Glasrohr des Destillationskolbens erkennen läßt, wird überhitzter Wasserdampf, der stets

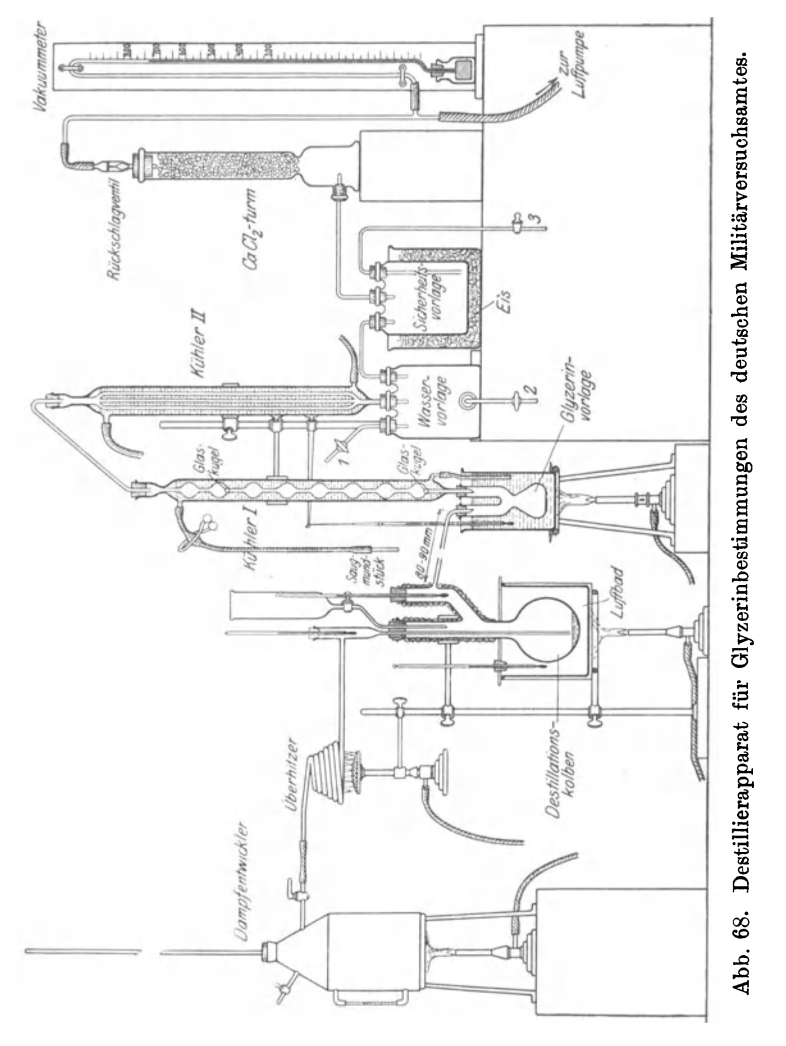



Abb. 68. Destillierapparat für Glyzerinbestimmungen des deutschen Militärversuchsamtes.

eine um etwa 20° C höhere Temperatur als die Luftbadtemperatur haben muß, langsam durch den Apparat geleitet und gleichzeitig die Luftbadtemperatur allmählich bis etwa 250° gesteigert[1]).

[1]) Manche Materialien, namentlich Rohprotole, scheiden bereits während des Eindampfens größere Mengen von Schwefel oder schwefelähnlichen Körpern, die mit den Wasserdämpfen flüchtig sind, im ersten Kühler aus. — Bei

Die Destillation ist als beendet anzusehen, wenn in dem seitlichen Rohr des Claisenkolbens keine Glyzerintröpfchen mehr sichtbar sind, bzw. wenn sich dieses Rohr von übergehenden Zersetzungsprodukten schwach gelblich zu färben beginnt. Ist dieser Endpunkt eingetreten, dann wird die Flamme von dem Luftbad entfernt und gleichzeitig die Flamme unter dem Wasserbad der Vorlage höher gestellt, um dieses Wasser zum Kochen zu bringen. Während der überhitzte Wasserdampf langsam weiter durch den Apparat hindurchgeleitet wird, wird der erste Kühler von dem mitgerissenen Glyzerin dadurch befreit, daß man ihn mit kaltem Wasser je 1 bis 2 Minuten lang füllt. Hierbei schlägt sich der Wasserdampf an den Kühlerwandungen des ersten Kühlers nieder und wird, wenn das niedergeschlagene Waschwasser mit dem in den ersten Kühler mitgerissenen Glyzerin bis etwa zur vierten oder fünften Kugel emporspritzt, durch Unterbrechung der Wasserdampfzufuhr und ev. Öffnen des oberen Glashahns (1) der Wasservorlage in die Glyzerinvorlage zurückfließen gelassen.

Diese Durchwaschung erfolgt im ganzen 2- bis 3 mal, wodurch im allgemeinen das gesamte Glyzerin, das mit in den Kühler emporgerissen wurde, in die Vorlage zurückgespült wird.

Nun wird die Durchleitung des überhitzten Wasserdampfes ganz abgestellt, der Kühler wieder mit heißem Wasser, diesmal mit möglichst 95 bis 100°, gefüllt und zur Konzentration des Glyzerins das Wasser im Becherglas etwa 10 bis 20 Minuten, je nach dem vorhandenen Vakuum, im Kochen gehalten.

Während der Destillation wird das Vakuum möglichst gleichmäßig auf etwa 15 bis 20 bzw. auf 55 mm und mehr gehalten. Um starke Druckveränderung während der Destillation möglichst zu vermeiden, wird zwischen Apparat und Vakuumpumpe zweckmäßig ein Rückschlagventil eingeschaltet. (Die beiden Glashähne (2) und (3) sind zum Ablassen des Kondenswassers aus der Wasservorlage und der Sicherheitsvorlage angebracht; hierdurch erübrigt sich das jedesmalige Abdichten des Apparates, da für die einzelnen Destillationen die einmal gedichtete Apparatur mit Ausnahme des Claisenkolbens und der Glyzerinvorlage nicht auseinandergenommen zu werden braucht.)

Nach 10 bis 20 Minuten Trockenzeit ist das Glyzerin in der Vorlage ziemlich wasserfrei, bzw. es hat, wenn es frei von Nebenprodukten (Salzen, Schwefel, Trimethylenglykol usw.) ist, meistens ein

---

diesen Proben ist es empfehlenswert, schon während der Wasserverdampfung einen langsamen Strom von überhitzten Wasserdampf durch den Apparat gehen zu lassen. Man kann auf diese Weise verhindern, daß sich diese flüchtigen Schwefelkörper — wie auch andere flüchtige Verunreinigungen — in der Glyzerinvorlage im Glyzerin lösen, woraus sie nur schwer beim Nachtrocknen entfernt werden können; denn sind diese Körper erst einmal im Glyzerin gelöst, so scheinen sie, wenn nicht erneut überhitzter Wasserdampf oder Luft zu Hilfe genommen wird, nur schwer aus dem Glyzerin beseitigt werden zu können. Sehr hohes spez. Gewicht über 1,26 zeigt dann die Lösung solcher Fremdkörper im Glyzerin gewöhnlich an, und die Folge davon ist eine Vortäuschung zu hoher Glyzerinausbeute.

spezifisches Gewicht von etwa 1,255 bis 1,262 (bei $17^1/_2{}^0$ C). Bei höherem Druck dauert die Entwässerung natürlich entsprechend länger.

Die spezifische Gewichtsbestimmung erfolgt zweckmäßig mit Hilfe der bekannten Pyknometer.

## 2. Prüfung der Rohglyzerine auf Verunreinigungen.

### a) Qualitativer Nachweis.

Die Menge und die Art der Verunreinigungen sind, wie wir gesehen haben, bei den Rohglyzerinen verschiedener Herstellungsweise außerordentlich verschieden. Während Saponifikatglyzerine 0,1 bis 0,5 $^0/_0$ Asche beim Verbrennen hinterlassen, verbleiben bei den Azidifikationsglyzerinen schon bis 5 $^0/_0$ und bei den Unterlaugenglyzerinen 8 bis 10 $^0/_0$. Die anorganischen Verunreinigungen können bestehen aus Kalium, Natrium, Ammonium, Kalk, Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, in Form von Oxyden oder in Verbindung mit Säuren als Chloride, Sulfate, Sulfide, Sulfite, Hyposulfite und Nitrate.

Die Saponifikatglyzerine aus der Autoklavenverseifung enthalten, je nach der Art des verwendeten Spaltungsmittels, häufig geringe Mengen von Kalk oder Magnesia oder Zink als fettsaure Salze oder auch als Sulfat. Der Kalk läßt sich durch die Trübung erkennen, die sich zeigt, wenn der verdünnten, mit etwas Salmiak und Ammoniak versetzten Probe oxalsaures Ammon zugesetzt wird. Die Magnesia kann in der vom Kalziumoxalat abfiltrierten Flüssigkeit durch Natriumphosphatlösung nachgewiesen werden. Zum Nachweis von Zinkoxyd werden einige Gramm des Glyzerins in einem Tiegel, evtl. unter Zugabe von Ammoniumnitrat vorsichtig verascht und die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst. Nachdem aus der salzsauren Lösung etwa vorhandene durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle entfernt sind, wird das Filtrat neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und das Zink mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt.

Eisenverbindungen im Rohglyzerin sind häufig an der Farbe der Asche zu erkennen. Man weist sie am besten in der salzsauren Lösung in üblicher Weise nach.

Aluminium ist ebenfalls in der Asche nach dem Ausfällen etwa vorhandenen Zinks in üblicher Weise nachzuweisen.

Blei und namentlich Kupfer lassen sich durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure Lösung erkennen. Das Kupfer, das hauptsächlich aus der Apparatur stammt, ist sehr leicht auch durch Ammoniak, am besten in der salzsauren Lösung des Glührückstandes zu erkennen. Das Blei stammt meist aus der Schwefelsäure. Früher haben die Stearinfabriken, die mit saurer Verseifung arbeiteten, häufig das Rohglyzerin, nachdem sie es mit essigsaurem Blei bis zu einem gewissem Grade entfärbt hatten, in den Handel gebracht. Ein solches Glyzerin war stets bleihaltig.

Die arsenige Säure, die meist auch aus der Schwefelsäure stammt, kann auch von dem Zinkoxyd herrühren, das zur Spaltung der Fette diente. Sie ist eine sehr unangenehme Verunreinigung, da sie weder beim Raffinieren noch bei der Destillation vollständig beseitigt wird, sich vielmehr mit den Glyzerindämpfen verflüchtigt und mit überdestilliert. Zum Nachweis des Arsens kann die Probe im Marshschen Apparat dienen; bequemer ist die von Vulpius[1]) empfohlene Prüfung mit der Gutzeitschen Probe, die ebenfalls sehr empfindlich ist: Man gibt 2 ccm Glyzerin in ein hohes Reagenzglas und setzt arsenfreies Zink[2]) und einige ccm reinster verdünnter, jedenfalls arsenfreier Schwefelsäure zu. Man bedeckt das Reagenzglas mit einer dicht schließenden Kappe von Filtrierpapier, 2 bis 3 Lagen dick, deren innerste vorher mittels eines Glasstabes mit einer 50proz. Silbernitratlösung angefeuchtet wurde. Ist Arsen vorhanden, so entwickelt sich Arsenwasserstoff. Nach 10 Minuten langem Stehen nimmt man die Papierkappe ab. Auf der innersten Papierlage darf kein tiefgelber Fleck bemerkbar sein. Nur eine ganz schwach gelbe Färbung mag erlaubt sein. Diese Probe ist außerordentlich empfindlich, so daß es durchaus unerläßlich ist, einen blinden Versuch unter Verwendung derselben Reagenzien zu machen. Die Silbernitratprobe ist fast zu empfindlich (obwohl Handelsglyzerine angetroffen werden, die nach 10 Minuten keine Färbung geben) und ist deshalb durch weniger empfindliche Proben ersetzt worden. Ein Glyzerin kann als praktisch arsenfrei angesehen werden, wenn man in der Gutzeitschen Probe das Silbernitrat durch eine konzentriete Lösung von Quecksilberchlorid ersetzt und nach 10 Minuten keine gelbe Färbung erhält. Wenn man Quecksilberchlorid benutzt, kann man auch statt Schwefelsäure Salzsäure verwenden. Beim Prüfen mit Silbernitrat ist Salzsäure zu vermeiden, da letztere leicht abgegeben wird, falls die Flüssigkeit zu heiß wird.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß auch Schwefelwasserstoff, der bei etwaiger Anwesenheit von Sulfiden entwickelt wird, einen gelben Fleck erzeugt. Um Irrtümer zu vermeiden, muß etwaiges Sulfid zu Sulfat oxydiert werden. Lewkowitsch prüft auf Sulfid, indem er genau wie in der Gutzeitschen Probe verfährt, nur mit dem Unterschied, daß die Papierkappe mit Bleiazetat betupft wird. Ein schwarzer Fleck deutet auf Sulfid hin.

Vizern und Guillot[3]) verwenden zum Nachweis des Arsenwasserstoffs Sublimatpapier und führen die Reaktion in der Weise aus, daß 10 ccm der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Glyzerinprobe mit 2 g Wasserstoffsuperoxyd mit einem Gehalt von 10 bis 12 Vol.-% und 2 ccm Salzsäure versetzt, aufgekocht und

---

[1]) Apoth.-Ztg. 4, 1889, S. 389.

[2]) Es genügt nicht, zu Vergleichsversuchen gleiche Mengen Zink zu verwenden, sondern man muß dasselbe in einer Form zur Benützung bringen, daß es in den fixierten Zeiteinheiten auch annähernd gleiche Mengen Wasserstoff liefert, also etwa in Form von Feilicht.

[3]) Ann. chem. anal. appl. 9, 1904, S. 248.

1 Minute im Kochen erhalten werden. Nach dem Abkühlen wird die ganze Flüssigkeitsmenge in eine Proberöhre von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser gegossen, 1 g reines Zink und einige Zentigramm reines Kupfersulfat zugesetzt und das Probeglas mit Sublimatpapier bedeckt. Man beobachtet nach 15 Minuten, ob die Unterseite des Papiers Gelbfärbung zeigt, die bei einem Arsengehalt von 1 : 100 000 noch deutlich eintritt.

Auf Gegenwart von freier Säure wird mit neutralem Lackmuspapier geprüft. Freie Oxalsäure findet sich im Rohglyzerin, wenn zum Ausfällen des Kalkes in den Glyzerinwässern ein Überschuß zugesetzt war. Man weist sie mit Chlorkalzium nach.

Auf Chlor wird geprüft, indem man einige ccm der Probe mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung prüft.

Die Gegenwart von Sulfaten wird in dem verdünnten Rohglyzerin nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure durch Chlorbariumlösung nachgewiesen.

Ein Gehalt der Unterlaugenglyzerine an Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten entwertet dieselben sehr, da diese Schwefelverbindungen die Destillation des Rohglyzerins fast unmöglich machen und dem Destillat einen sehr unangenehmen Geruch verleihen. Sie gelangten besonders früher in das Glyzerin bei Verwendung von Leblanc-Soda zur Seifenfabrikation, heute bei Verwendung neuerer Seifenbleichmittel.

Zur qualitativen Analyse verfährt Ferier[1]) wie folgt: 50 g des konzentrierten Glyzerins werden mit der 10fachen Gewichtsmenge ausgekochten destillierten Wassers verdünnt, neutralisiert wenn nötig mit reiner Salzsäure und füllt mit Wasser auf 500 ccm auf. Diese Lösung wird bei einer Temperatur von 60 bis 70° C mit 2 bis 3 % Blutkohle oder sogen. „aktiver Kohle“ gereinigt, entfärbt.

Erforderliche Lösungen:

1. $^n/_{10}$ Jodlösung.

2. Eine Bleinitratlösung, welche man erhält, indem man 13,3 g reines trockenes Bleikarbonat ($PbCO_3$) in hinreichend verdünnter Salpetersäure löst, den Überschuß an Säure durch $Na_2CO_3$ neutralisiert und mit Wasser zu 1 Liter auffüllt.

3. Eine alkalische Bleilösung, die man darstellt, indem man wieder 13,3 g $PbCO_3$ in verdünnter Salpetersäure löst, dann reine konzentrierte Kalilauge zusetzt, bis der entstandene Niederschlag von Bleihydroxyd wieder gelöst ist, und hierauf die klare Flüssigkeit mit Wasser auf 1 Liter bringt und filtriert. — 1 ccm der Bleilösungen enthält 0,0103 g Pb, entsprechend 0,0039 g $Na_2S$. Vor der quantitativen Bestimmung des Schwefels im Glyzerin werden zweckmäßig einige qualitative Versuche unternommen.

Um auf Alkalisulfide zu prüfen, bringt man 1 Tropfen der obigen Glyzerinlösung auf einen mit Bleinitrat getränkten Papierstreifen.

---

[1]) Chem. Ztg. 1892, S. 1840.

Entsteht kein mehr oder wenig dunkelgelber Fleck, so enthält das Glyzerin weniger als $^1/_{10000}$ Sulfid. Um wenige Hunderttausendstel Sulfid nachzuweisen, gibt man etwas von der Glyzerinlösung in ein Kölbchen, setzt 4 bis 5 Tropfen reine Salzsäure und eine Messerspitze Natriumbikarbonat zu, erhitzt vorsichtig zum Sieden und hält über den Hals des Kölbchens ein mit Bleinitrat befeuchtetes Papier. Mit weniger als $^1/_{100000}$ Sulfid erhält man noch einen gelben Fleck.

Zum Nachweis von Hyposulfiten und Sulfiten versetzt man eine Probe dieser Glyzerinlösung mit einigen ccm Chlorbariumlösung und filtriert, wobei ein Rückstand von Karbonat, Sulfat und Sulfit auf dem Filter hinterbleibt. Nachdem evtl. durch mehrmaliges Filtrieren die Flüssigkeit völlig klar geworden ist, versetzt man sie mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure und ebensoviel Kaliumpermanganat. Enthält das Glyzerin auch nur $^1/_{10000}$ und selbst weniger Hyposulfit, so wird dies durch sehr deutliche Trübung der Flüssigkeit angezeigt.

Zum Nachweis der Sulfite wäscht man den Niederschlag auf dem Filter reichlich mit siedendem Wasser, rührt ihn mit wenig Wasser an, fügt diesem Schlamme einige Tropfen Stärkelösung bei und läßt 2 bis 3 Tropfen Jodlösung zufließen. Enthält das Glyzerin Sulfite, so entsteht eine blaue Färbung, welche mehr oder weniger schnell verschwindet; waren keine Sulfite zugegen, so ist die Farbe bleibend.

Nichtflüchtige organische Verbindungen erkennt man daran, daß ein großer Teil von ihnen, wie Fettsäuren, Eiweiß, Harz, Farbstoffe und Substanzen mit höherem Siedepunkt als dem des Glyzerins (Polyglyzerine), durch Bleiessig gefällt wird. Letztere finden sich in größeren Mengen im Glyzerinpech, äußerst selten in Destillatglyzerinen. Glyzerin, das mit Bleiessig einen erheblichen Niederschlag gibt, enthält viele organische Verunreinigungen.

Eiweißstoffe, besonders solche, die aus dem zur fermentativen Fettspaltung benutzten Rizinussamen stammen, lassen sich nach Landsberger[1]) häufig an der Bildung eines Niederschlags nach Zusatz von Gerbsäure in der vorsichtig mit Essigsäure angesäuerten Lösung oder an dem Auftreten einer violetten Färbung nach Zugabe von einem Tröpfchen einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung zu der stark alkalischen Glyzerinlösung erkennen.

Größere Mengen unlöslicher Fettsäuren scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser aus. Geringe Mengen von Ölsäure geben beim Einleiten von salpetriger Säure einen gelben, flockigen Niederschlag.

Buttersäure erkennt man nach Perutz[2]) an dem angenehmen, von Äthylbutyrat herrührenden Ananasgeruch, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure auftritt. Man erkennt sie aber auch am Geruch beim Verreiben des Glyzerins in der Hand.

---

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3, S. 124.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 1884, S. 269.

Essigsäure und Ameisensäure, die besonders in dem durch die fermentative Fettspaltung sowie durch Gärung gewonnenen Glyzerin auftreten, lassen sich am Geruch bzw. an den entweichenden sauer reagierenden Dämpfen beim Erwärmen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Probe erkennen.

### b) Quantitative Untersuchung.

Die quantitative Untersuchung der Beimengungen der Rohglyzerine erstreckt sich meist nur auf eine Aschenbestimmung, Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes (Destillationsrückstand) und seltener auf den Wassergehalt.

Wassergehalt. Zur Wasserbestimmung benutzt Holde den Umstand, daß Glyzerin bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid vollständig wasserfrei wird. 2 bis 3 g sehr reiner, voluminöser Asbest, mit Säure gereinigt und gut gewaschen und bei 100° C getrocknet, werden in einem kleinen Wägeglas (15 ccm) im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bei einem Druck von 1 bis 2 mm Quecksilber bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Dann werden 1 bis 1,5 g Glyzerin auf den Asbest getropft, daß sie von ihm vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator unter 1 bis 2 mm Druck gestellt. Bei 15° C ist die Gewichtskonstanz in etwa 48 Stunden erreicht; bei tieferer Temperatur dauert es länger. Die Schwefelsäure im Exsikkator muß öfter erneuert werden.

Asche. Zur Aschenbestimmung werden nach Lewkowitsch[1]) 3 bis 5 g der Probe in einer Platinschale genau abgewogen. Die Schale wird über einem kleinen Brenner so aufgestellt, daß die Flamme die Schale nicht berührt, damit das Glyzerin langsam abdampft. Sie wird erst dann etwas stärker erhitzt, wenn das meiste Glyzerin verjagt ist und ein voluminöser kohliger Rückstand in der Schale verbleibt. Dieser wird nun so weit erhitzt, daß alle organische Substanz verkohlt wird, wobei man jedoch darauf achten muß, daß sich kein Chlornatrium verflüchtigt. Nach dem Abkühlen wird die verkohlte Masse mit Wasser ausgezogen, der Rückstand auf ein Filter gebracht und das Filtrat in der Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand, der weiß sein muß, wird erhitzt (nicht über 400° C, um Verflüchtigung von Natriumchlorid zu vermeiden) und gewogen. Die Kohle auf dem Filter kann in der Regel vernachlässigt werden. — Hehner[2]) erhitzt 1 bis 2 g Glyzerin bei möglichst niedriger Temperatur über einem Argandbrenner, wobei die Schale nicht ins Rotglühen kommen darf. 1 bis 2 g Rohglyzerin sind nach 1 bis 2 Stunden vollständig eingeäschert; der Rückstand ist weiß. — Richmond[3]) verkohlt die Probe, setzt Schwefelsäure zu, brennt weiß und multipliziert das Gewicht des

[1]) Chem. Technologie und Analyse der Öle usw., Bd. 2, S. 706.
[2]) Chem. Ztg. 1889, S. 213. [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, S. 7.

Rückstandes mit 0,8. — Nach Vizern[1]) geben die Verfahren von Hehner und Richmond schlechte Resultate, weil bei dem Verfahren von Hehner schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt und sich bei stärkerem Erhitzen Chlornatrium verflüchtigt, während bei dem von Richmond der Faktor 0,8 nicht immer zutrifft. Vizern[2]) verkohlt 10 g Glyzerin in einer Platinschale, extrahiert den Rückstand mit Wasser, filtriert und extrahiert noch zweimal mit wenig Wasser. Das Filter wird samt Inhalt in der Platinschale verascht, was nun leicht gelingt, das Filtrat in die Schale gegossen, abgedampft, der Rückstand mäßig erhitzt (wobei darauf zu achten ist, daß nicht Verflüchtigung von Kochsalz eintritt), im Exsikkator erkalten gelassen und rasch gewogen[3]).

Gesamtrückstand. (Vgl. die Internationalen Standardmethoden.)

Kalk. Einen Kalkgehalt kann man in der Probe nach Verdünnen mit Wasser durch Fällen mit oxalsaurem Ammon und Glühen des Rückstandes bestimmen.

Chlor. Hat man Chlor in der Asche des Glyzerins nachgewiesen, so kann man es nach Allen nicht durch direkte Titrierung oder Fällung des verdünnten Glyzerins mit Silberlösung bestimmen, da Chlorsilber in Glyzerin etwas löslich ist und Silbernitrat durch verschiedene Verunreinigungen reduziert wird. Man läßt eine gewogene Probe, nachdem man sie entzündet hat, ruhig abbrennen, zieht den kohligen Rückstand mit Wasser aus, filtriert und titriert unter Verwendung von Kaliumbichromat als Indikator mit $^{1}/_{10}$-Normalsilberlösung oder bestimmt das Chlorgewicht analytisch.

Sulfide, Sulfite und Hyposulfite[4]). Quantitativ bestimmt werden die Sulfide mittels einer eingestellten Bleinitratlösung[5]), welche man unter beständigem Rühren tropfenweise zu 25 ccm der Glyzerinlösung fließen läßt, wobei der entstehende Niederschlag sich sofort abscheidet. Nach jedem Zusatz bringt man einen Tropfen der klaren Flüssigkeit auf einen mit Bleinitrat getränkten Papierstreifen, und hört mit der Titration ganz auf, wenn kein gelber Fleck mehr entsteht. Zur Bestimmung des Hyposulfits und Sulfits filtriert man die Flüssigkeit, welche zu der vorbesprochenen Titration gedient hat, von dem gefällten Bleisulfid ab und fügt eine Messerspitze voll Natriumbikarbonat und einige Tropfen Stärkelösung hinzu. Sodann titriert man unter Rühren mit der eingestellten Jodlösung, bis eine bleibende blaue Färbung eintritt.

In weiteren 25 ccm der Glyzerinlösung fällt man die Sulfide in bereits angegebener Weise durch Bleinitrat, filtriert und versetzt die

---

[1]) Chem. Ztg. Rep. 1889, S. 339. [2]) Journ. Pharm. Chem. 20, 392.

[3]) Über die Bestimmung des Gehaltes der Rohglyzerine an Asche, Ätzalkali, Alkalikarbonat, Säure, an organische Säure gebundenem Alkali, des Gesamtrückstandes bei 160° C und des Wassergehalts vgl. die „Internationalen Standardmethoden" S. 349.

[4]) Ferier, Chem. Ztg. 1892, S. 1840.

[5]) Siehe Seite 343.

klare Flüssigkeit mit 3 oder 4 ccm konzentrierter Chlorstrontiumlösung. Nach 10 Minuten langem Stehen filtriert man von dem aus den Karbonaten, Sulfaten und Sulfiten bestehenden Niederschlage ab und hat dann das Hyposulfit allein in Lösung, das nun mittelst Jod titriert wird. Aus der Differenz zwischen der ersten und zweiten Titration wird die Menge der in dem Glyzerin enthaltenen schwefligen Säure oder Sulfite berechnet. Ist das Glyzerin frei von anderen reduzierend wirkenden Körpern, als Cyaniden, Nitriten, Ferrosalzen, so wäre die Operation hiermit beendet; da indes nie ausgeschlossen ist, daß sich noch andere auf Jod reagierende Körper in dem Glyzerin vorfinden, so ist eine dritte Titration in folgender Weise vorzunehmen. Man fällt in 25 ccm der Glyzerinlösung die Sulfide durch die genau erforderliche Menge der alkalischen Bleilösung, filtriert, erhitzt das klare Filtrat nach Zusatz von 2 ccm reiner Salzsäure im Sandbade auf 100° und läßt dann erkalten. Hierbei wird die unterschweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Man neutralisiert hierauf durch wenig Natriumkarbonat, fügt dann einige Kubikzentimeter Chlorstrontiumlösung hinzu, um die schweflige Säure abzuscheiden, läßt $^1/_4$ Stunde stehen, filtriert und titriert schließlich mit Jodlösung. Die Differenz zwischen den Resultaten der dritten und der zweiten Titration gibt die Menge an Hyposulfit.

Zur industriellen Reinigung des Glyzerins von den erwähnten Schwefelverbindungen kann man dasselbe mit Eisensulfat im Überschuß behandeln. Das Eisen wird sodann durch wenig Kalk in der Siedehitze gefällt, worauf man die klare Flüssigkeit dekantiert. Da das Glyzerin ziemlich reichlich Kalk löst, so fällt man letzteren durch etwas Natriumkarbonat und neutralisiert schließlich das Filtrat durch Salzsäure, worauf man das Glyzerin auf die gewünschte Dichte konzentrieren kann.

Um die in dem Glyzerin enthaltenen Hyposulfite und Sulfite zu zersetzen, kann man sich verschiedener Mittel bedienen. Vorteilhaft ist es, dasselbe mit der genau erforderlichen Menge unterchlorigsaurem Kalk zu behandeln.

## 3. Internationale Standardmethoden 1911.

Im Juli 1909 wurde auf einer Versammlung großbritannischer Glyzerin-Fabrikanten beschlossen, einheitliche Untersuchungsmethoden einzuführen, da die damals allgemein üblichen Methoden häufig zu Differenzen zwischen Käufern und Verkäufern führten, die schwierig beizulegen waren. Zur Durchführung des Planes wurde ein bevollmächtigtes Komitee ernannt, welches seinerseits ein Sachverständigen-Komitee berief, in dem Fabrikanten, Käufer und Handelschemiker vertreten waren.

Der nachfolgende Bericht enthält eine Beschreibung der analytischen Methoden, die von dem Sachverständigen-Komitee nach brieflichen und mündlichen Verhandlungen mit maßgebenden Körperschaften Amerikas, Frankreichs und Deutschlands angenommen

wurden. Diese Methoden sollen als „Internationale Standardmethoden 1911“[1]) bezeichnet und sofort befolgt werden, namentlich auch von den Handelschemikern, wenn diesen nicht von ihren Auftraggebern eine andere Methode besonders vorgeschrieben wird.

Die Zusammensetzung des Komitees war folgende.

Amerikanisches Komitee: A. M. Comey von der E. J. du Pont de Nemours Powder Co., R. E. Divine, Glyzerin-Spezialist, Detroit (Michigan); S. S. Emery von der Du Pont Powder Co., Fabrik in Colorado; A. C. Langmuir von Marx & Rawolle, New York; J. W. Loveland von B. T. Babbit's Soap Works, New York; W. H. Low von der Cudahy Packing Co., Omaha.

Britische Komitees. Exekutivkomitee: T. A. Cook von E. Cook & Co., Ltd., London; W. W. Gossage von W. Gossage & Sons, Ltd., Widnes; J. Grey von Lever Brothers, Ltd., Port Sunlight; J. Griffiths oder E. Tapply von Price's Patent Candle Co., Ltd.; C. Haslam von J. Crossfield & Sons, Ltd., Warrington; J. McCallum von Isdale & McCallum, Paisley. Sachverständigen-Komitee (ernannt vom britischen Exekutivkomitee): J. Allan von Crossfield & Sons, Ltd., Warrington; J. L. Buchanan von Lever Bros., Ltd., Port Sunlight; O. Hehner, Chemiker, London; J. B. McArthur von Price's Patent Candle Co., Ltd.; W. H. Phillips von E. Cook & Co., Ltd., London; P. Tainsh von Nobel's Explosive Co., Ltd., Stevenston; E. Tate von A. Norman Tate & Co., Handelschemiker, Liverpool.

Französischer Vertreter: M. Vizern von Vizern & Guillot, Marseille.

Deutsches Komitee: A. C. Geitel von der Kgl. Stearinkerzenfabrik in Gouda (Holland); W. Grünewald von C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof; P. Guckel von der Dynamit A.-G. Hamburg; A. Jacobi von A. Jacobi, Darmstadt; V. Knapp von G. H. Orth, Barmen.

Wir lassen nun den Bericht der Kommissionen im Wortlaut folgen:

Die Bewertung des Rohglyzerins hat in den letzten Jahren infolge der Preissteigerung des Artikels erhöhte Bedeutung gewonnen. Der Mangel der Übereinstimmung der Methoden und analytischen Verfahren im Verein mit dem ungleichmäßigen Ausfall der Untersuchungsresultate ließen es dringend wünschenswert erscheinen, die Analyse des Rohglyzerins auf einer einheitlichen Basis durchzuführen, und zu diesem Behufe bildeten sich Komitees in Amerika, Frankreich, Deutschland und Großbritannien. Diese Komitees arbeiteten zunächst unabhängig voneinander, traten aber später zusammen und nach einer Reihe von Konferenzen wurden die Resultate der Arbeiten der verschiedenen Komitees zusammengefaßt und ihnen die nachfolgende Fassung gegeben. Die in diesem Bericht beschriebenen Methoden haben die einmütige Unterstützung der obengenannten

[1]) Oil and Colour Trades Journ., London.

Komitees und werden von diesen als „Internationale Einheitsmethoden“ warm empfohlen. Es steht zu hoffen, daß sie allen Interessenten annehmbar sind.

Probenahme. Am besten befriedigt bei Rohglyzerinen, die suspendierte Stoffe enthalten oder dazu neigen, beim Lagern Salz abzusetzen, die Bemusterung durch einen von beiden Parteien anerkannten Probezieher möglichst bald nach dem Einfüllen des Glyzerins in die Trommeln, in jedem Fall aber, bevor eine Abscheidung von Salz stattgefunden hat. Dieser Sachverständige soll in solchen Fällen den im Anhang abgebildeten und beschriebenen sektionalen Probenehmer verwenden, alsdann die Trommeln versiegeln, sie mit einer Nummer zwecks Identifizierung versehen und darüber Protokoll führen. Ebenso ist das Vorhandensein von sichtbaren Salzmengen oder anderen suspendierten Stoffen vom Probezieher zusammen mit der Temperatur des Glyzerins im Protokoll zu vermerken. Aus jeder Trommel ist eine Probe zu entnehmen. Von Glyzerin, das bereits Salz oder andere Stoffe abgesetzt hat, läßt sich eine genaue Durchschnittsprobe nicht entnehmen, aber mit Hilfe des erwähnten sektionalen Probenehmers ein annäherndes Durchschnittsmuster gewinnen, welches auch jedweden Niederschlag einschließt.

## Analyse.

1. Bestimmung des freien Ätzalkalis. Man wiegt 20 g des Musters in ein 100-ccm-Kölbchen ein, verdünnt mit etwa 50 ccm frisch ausgekochtem destillierten Wasser, fügt einen Überschuß neutraler Chlorbariumlösung und 1 ccm Phenolphthaleinlösung dazu, füllt bis zur Marke auf und schüttelt durch. Nach dem Absitzen des Niederschlages pipettiert man von der überstehenden klaren Flüssigkeit 50 ccm ab und titriert mit Normalsäure. Das freie Alkali wird in Prozenten $Na_2O$ ausgedrückt.

2. Bestimmung der Asche und des Gesamtalkalis. Man wiegt 2 bis 5 g des Musters in einer Platinschale ab und raucht das Glyzerin über einem leuchtenden Argandbrenner oder einer anderen Wärmequelle von niedriger Flammentemperatur ab. Die Temperatur muß niedrig gehalten werden, um Verflüchtigung und die Bildung von Sulfiden zu vermeiden. Ist die Masse seweit verkohlt, daß keine wasserfärbende, lösliche organische Substanz mehr vorhanden ist, so wird mit heißem destillierten Wasser ausgelaugt, filtriert, das Filter ausgewaschen und dieses mit dem Rückstand in der Schale verascht. Nun werden Filtrat und Waschwasser in der Schale eingedampft und geglüht, aber nur gelinde, damit die Alkalien nicht schmelzen. Nach der Wägung wird die Asche in destilliertem Wasser gelöst und das Gesamtalkali mit Methylorange in der Kälte oder mit Lackmus als Indikator in der Siedehitze titriert.

3. Bestimmung des als Karbonat vorhandenen Alkalis. 10 g des Musters werden mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt und genügend Normalsäure zugefügt, um das bei 2) gefundene Ge-

samtalkali zu neutralisieren. Darauf wird 15 bis 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht, das Kühlerrohr mit destilliertem kohlensäurefreien Wasser ausgespült und die Flüssigkeit dann mit Normalnatronlauge zurücktitriert, wobei Phenolphthalein als Indikator dient. Der gefundene Gehalt wird auf Prozente $Na_2O$ berechnet und davon werden die bei 1) gefundenen Prozente $Na_2O$ abgezogen. Die Differenz gibt die Prozente $Na_2O$, die als Karbonat vorhanden sind.

4. An organische Säuren gebundenes Alkali. Zieht man die Summe des bei 1) und 3) gefundenen Prozentgehaltes von dem bei 2) gefundenen Prozentgehalt $Na_2O$ ab, so erhält man das an organische Säuren gebundene $Na_2O$ bzw. andere Alkali.

5. Bestimmung der freien Säure. 10 g des Musters werden mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt, welches frei von Kohlensäure ist, und mit Normalnatronlauge und Phenolphthalein titriert. Man berechnet die Azidität auf die Gramme $Na_2O$, die nötig sind, um 100 g des Musters zu neutralisieren.

6. Bestimmung des Gesamtrückstandes bei 160° C. Für diese Bestimmung soll das Glyzerin durch kohlensaures Natron schwach alkalisch sein, damit keine Verluste an organischen Säuren eintreten, jedoch darf die Alkalität 0,2 % $Na_2O$ nicht überschreiten, um die Bildung von Polyglyzerinen zu vermeiden.

Vorbereitung des Glyzerins. 10 g des Musters werden in einem 100-ccm-Kölbchen mit Wasser verdünnt und die berechnete Menge Normalsalzsäure oder Sodalösung hinzugefügt, damit es den oben erwähnten Alkalitätsgrad erhält. Das Kölbchen wird nun zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und 10 ccm des Inhalts in eine gewogene Petrischale oder ähnliche Schale mit flachem Boden und 2,5 Zoll Durchmesser und 0,5 Zoll Tiefe abgemessen. Bei Rohglyzerinen mit einem abnorm hohen organischen Rückstand muß die abzudampfende Menge geringer sein, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes 30 bis 40 mg nicht wesentlich überschreitet.

Abdampfen des Glyzerins. Die Schale wird auf das Wasserbad gesetzt (der Deckel des 160°-Trockenschrankes ist ebenso wirksam), bis die Hauptmenge des Wassers verdampft ist. Von da ab geschieht die Eindampfung im Trockenschrank. Zufriedenstellende Resultate erzielt man in einem Trockenschrank, der in jeder Dimension 12 Zoll mißt und dessen Boden zwecks Verteilung der Wärme mit einer 3/4 Zoll dicken Eisenplatte belegt ist. Ein in halber Höhe des Schrankes angebrachter Einsatz wird mit Streifen von Asbestpappe belegt und auf diese die Schale gesetzt. Ist die Temperatur bei geschlossener Tür auf 160° reguliert, so läßt sich durch teilweises Offenlassen der Tür leicht eine Temperatur von 130 bis 140° C aufrechterhalten. Das Glyzerin soll größtenteils bei dieser Temperatur verdampft werden. Sieht man nur noch wenig Dämpfe entweichen, so wird die Schale herausgenommen und erkalten gelassen. Nunmehr werden 0,5 bis 1 ccm Wasser zugesetzt und der Rückstand durch eine drehende Bewegung ganz oder nahezu in Lösung gebracht. Die Schale wird dann wieder auf das Wasserbad

oder oben auf den Trockenschrank gesetzt, bis das überschüssige Wasser verdampft und der Rückstand in solcher Verfassung ist, daß er beim Einbringen in den 160° C heißen Trockenschrank nicht mehr spritzt. Die hierfür erforderliche Zeit läßt sich nicht genau angeben, ist aber auch nicht von Bedeutung; gewöhnlich sind 3 oder 4 Stunden erforderlich. Von da an jedoch müssen die vorgeschriebenen Zeiten genau innegehalten werden. Die Schale wird im Trockenschrank, dessen Temperatur genau auf 160° C gehalten werden muß, 1 Stunde belassen; danach wird sie herausgenommen, abkühlen gelassen, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Wasser verdampft, wie vorher beschrieben wurde. Der Rückstand wird darauf einer zweiten einstündigen Trocknung im Schrank unterworfen, die Schale dann im Exsikkator über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen. Die Behandlung mit Wasser usw. wird so lange wiederholt, bis ein konstanter Gewichtsverlust von 1 bis 1,5 mg pro Stunde erreicht ist.

Korrekturen des Gewichts des Gesamtrückstandes. Bei Glyzerinen, die freie Säure enthalten, muß eine Korrektur für das zugefügte kohlensaure Natron angebracht werden. 1 ccm Normalalkali entspricht einer Gewichtsvermehrung von 0,022 g. Bei alkalischen Rohglyzerinen muß eine Korrektur für die zugesetzte Säure gemacht werden. Man zieht die Gewichtszunahme ab, welche infolge der Verwandlung der NaOH und $Na_2CO_3$ in NaCl entsteht. Das korrigierte Gewicht, multipliziert mit 100, ergibt die Prozente Gesamtrückstand bei 160° C. Der Gesamtrückstand ist für die Bestimmung der nichtflüchtigen azetylierbaren Verunreinigungen aufzubewahren.

7. Organischer Rückstand. Zieht man die Asche vom Gesamtrückstand bei 160° C ab, so erhält man den organischen Rückstand. Es sei bemerkt, daß bei der Veraschung die Alkalisalze der organischen Säuren in Karbonate umgewandelt werden und daß das davon herrührende Radikal $CO_3$ nicht im organischen Rückstand enthalten ist.

8. Feuchtigkeit. Die Bestimmung beruht auf der Tatsache, daß Glyzerin vollständig vom Wasser befreit werden kann, wenn man es im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid stehen läßt. 2 bis 3 g sehr lockeren Asbests, der vorher von den säurelöslichen Bestandteilen befreit und im Wassertrockenschrank getrocknet wurde, werden in ein verschließbares kleines Wägeglas von ca. 15 ccm Inhalt gebracht. Das Wägeglas wird in einem mit Schwefelsäure gefüllten Vakuumexsikkator unter einem Druck von 1 bis 2 mm Quecksilber so lange gehalten, bis das Gewicht konstant ist; sodann werden 1 bis 1,5 g des Musters so vorsichtig auf den Asbest getropft, daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann so lange im Exsikkator unter 1 bis 2 mm Druck gestellt, bis es konstant im Gewichte geworden ist. Bei 15° ist Gewichtskonstanz in etwa 48 Stunden erreicht; bei tieferen Temperaturen dauert es länger. Die Schwefelsäure im Exsikkator muß öfters erneuert werden.

## Bichromatmethode.

Erforderliche Reagenzien.

a) Reines Kaliumbichromat, gepulvert und bei 110 bis 120° C in einer von Staub und organischen Dämpfen freien Atmosphäre getrocknet, dient als Ursubstanz.

b) Verdünnte Bichromatlösung. 7,4564 g des Bichromats a) werden in destilliertem Wasser gelöst und bei 15,5° C zu 1 l aufgefüllt.

c) Ferroammoniumsulfat. 3,7282 g Kaliumbichromat a) werden in 30 ccm Wasser gelöst, 50 ccm 50 volumprozentige Schwefelsäure zugegeben, zur kalten, nicht weiter verdünnten Lösung aus einem Wägegläschen ein mäßiger Überschuß des Ferroammoniumsulfats zugefügt und mit der verdünnten Bichromatlösung b) zurücktitriert. Der Wert des Eisenoxydulsalzes wird auf Bichromat berechnet.

d) Silberkarbonat wird für jede Analyse frisch bereitet, indem man 140 ccm einer 0,5 proz. Silbersulfatlösung mit etwa 4,9 ccm Normalsodalösung (es soll etwas weniger als die sich berechnende Menge Normalsodalösung angewendet werden, da ein Überschuß das rasche Absitzen des Niederschlages verhindern würde) fällt. Man läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert und wäscht einmal durch Dekantation aus.

e) Bleiessig. Eine 10 proz. Lösung von reinem essigsauren Blei wird eine Stunde lang mit überschüssiger Bleiglätte gekocht, wobei man das verdampfende Wasser ersetzt und dann noch heiß filtriert. Ein sich später bildender Niederschlag bleibt unberücksichtigt. Vor Kohlensäurezutritt geschützt aufzubewahren.

f) Ferrozyankalium. Eine sehr verdünnte, etwa 0,1 % enthaltende Lösung.

Ausführung der Analyse.

20 g Rohglyzerin werden auf 250 ccm verdünnt. Zu 25 ccm der Lösung fügt man das Silberkarbonat, läßt unter gelegentlichem Umschütteln etwa 10 Minuten stehen, fügt dann einen kleinen Überschuß Bleiessig e) zu, läßt ein paar Minuten stehen, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm, fügt davon noch weitere 0,15 ccm zur Kompensation des Volumens des Niederschlages hinzu, schüttelt gründlich durch und filtriert durch ein lufttrockenes Filter in ein geeignetes enghalsiges Gefäß, wobei man die ersten 10 ccm des Filtrats weggießt und das übrige, wenn es nicht ganz blank ist, auf das Filter zurückgibt. Eine Probe des Filtrates darf sich auf Zusatz von Bleiessig nicht mehr trüben. (In der Mehrzahl der Fälle genügen die zugegebenen 5 ccm vollauf.) Dann und wann erfordert aber ein Rohglyzerin einen größeren Zusatz und in solchen Fällen werden nachmals 25 ccm des verdünnten Glyzerins entnommen und mit 6 ccm Bleiessig gereinigt. Jeder zu große Überschuß von Bleiessig muß aber vermieden werden.

25 ccm des blanken Filtrats werden nun in einen Kolben oder ein Becherglas gegeben, das man zweckmäßig zuvor mit Kalium-

bichromat und Schwefelsäure gereinigt hat. Man fügt 12 Tropfen Schwefelsäure 1 : 4 hinzu, um den geringen Bleiüberschuß auszufällen, und gibt dann 3,7282 g gepulvertes Kaliumbichromat a) hinzu, das mit 25 ccm Wasser heruntergespült wird. Man läßt nun unter gelegentlichem Schütteln stehen, bis sich das Bichromat völlig gelöst hat. Eine Reduktion findet dabei nicht statt.

Alsdann werden 50 ccm 50 volumprozentige Schwefelsäure zugesetzt, das Glas 2 Stunden in kochendes Wasser getaucht und dabei vor dem Zutritt von Staub und organischen Dämpfen (z. B. von Alkohol) geschützt, bis die Titration zu Ende ist. Nunmehr fügt man aus einem Wägegläschen einen geringen Überschuß von Ferroammoniumsulfat c) zu, indem man auf einer Porzellanplatte mit der Ferrozyankaliumlösung Tüpfelproben anstellt, und titriert diesen Überschuß mit der verdünnten Bichromatlösung zurück. Aus der Menge des reduzierten Bichromats berechnet man den Prozentgehalt an Glyzerin. 1 g Glyzerin entspricht 7,4564 g Kaliumbichromat; 1 g Kaliumbichromat 0,13411 g Glyzerin.

Bemerkungen. 1. Es ist wesentlich, daß die Konzentration der Säure in dem Oxydationsgemisch und die Oxydationsdauer genau innegehalten werden.

2. Vor Zugabe des Bichromats zur Glyzerinlösung muß der geringe Bleiüberschuß, wie angegeben, mit Schwefelsäure ausgefällt werden.

3. Bei Rohglyzerinen, die praktisch frei von Chloriden sind, kann die Menge des Silberkarbonats auf $^1/_5$, die des Bleiessigs auf 0,5 ccm verringert werden.

4. Bisweilen empfiehlt sich der Zusatz von etwas Kaliumsulfat, um ein klares Filtrat zu erhalten.

## Azetinmethode.

Auf diese Methode der Glyzerinbestimmung haben sich gelegentlich einer Konferenz die Delegierten des amerikanischen, englischen, französischen und deutschen Komitees geeinigt und jedes dieser Komitees hat bestätigt, daß die damit erzielten Resultate bei Rohglyzerinen der Wahrheit am nächsten kommen und daß nach dieser Methode dann gearbeitet werden soll (vorausgesetzt, daß sie anwendbar ist), wenn das Glyzerin nur nach einer Methode auf seinen Gehalt geprüft werden soll. Bei reinen Glyzerinen decken sich die erzielten Resultate mit denen der Bichromatmethode. Das Azetinverfahren ist aber nur dann verwendbar, wenn das Rohglyzerin nicht über 50 $^0/_0$ Wasser enthält.

### Erforderliche Reagenzien.

a) Reinstes Essigsäureanhydrid. Ein gutes Muster darf nicht mehr als 0,1 ccm Normalnatronlauge zur Verseifung der Verunreinigungen beanspruchen, wenn ein blinder Versuch mit 7,5 ccm gemacht wird. Während des blinden Versuchs darf sich das Essigsäureanhydrid nur schwach färben.

b) Reines geschmolzenes Natriumazetat. Das käufliche Salz wird in einer Platin-, Quarz- oder Nickelschale nochmals geschmolzen, wobei eine Verkohlung zu vermeiden ist, dann rasch gepulvert und in einer zugestopften Flasche oder im Exsikkator aufbewahrt. Es ist sehr wesentlich, daß das Natriumazetat wasserfrei ist.

c) Karbonatfreie, etwa $^1/_1$ normale Natronlauge zur Neutralisierung ist leicht herzustellen, indem man reines Ätznatron in der gleichen Gewichtsmenge kohlensäurefrei gemachten Wassers auflöst und durch Absitzen die Lösung klären läßt oder durch ein Asbest- oder Papierfilter filtriert. Die klare Lösung wird dann mit kohlensäurefreiem Wasser auf die erforderliche Stärke verdünnt.

d) Normalnatronlauge, karbonatfrei. Wie vorher beschrieben herzustellen und sorgfältig einzustellen. Manche Ätznatronlösungen büßen nach dem Kochen deutlich an Gehalt ein; solche Lösungen sind zu verwerfen.

e) Normalsäure. Ist sorgfältig einzustellen.

f) Phenolphthaleinlösung. 0,5proz. alkoholische und neutralisierte Lösung.

## Ausführung der Analyse.

In einem enghalsigen Kolben mit rundem Boden von ca. 120 ccm Inhalt, der gründlich gereinigt und getrocknet wurde, werden möglichst rasch 1,25 bis 1,5 g des zu untersuchenden Glyzerins genau eingewogen. Man gibt dann zunächst etwa 3 g des wasserfreien Natriumazetats, darauf 7,5 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und verbindet den Kolben mit einem Liebigschen Rückflußkühler. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sollte das innere Rohr des Kühlers nicht über 9 bis 10 mm Durchmesser haben. Die Verbindung des Kolbens mit dem Kühler geschieht am besten mittels Glasschliffes oder auch durch einen Gummistopfen. Letzterer muß jedoch zuvor mit heißen Essigsäureanhydriddämpfen gereinigt sein. Man erhitzt nun den Kolben eine Stunde lang zu mäßigem Sieden, wobei man darauf achtet, daß die Salze nicht an den Wandungen des Kolbens eintrocknen. Darauf läßt man den Kolben etwas abkühlen und spült durch das Kühlerrohr 50 ccm etwa 80° C warmes, kohlensäurefreies Wasser in den Kolben, wobei der Kolben mit dem Kühler fest verbunden bleiben muß. Die Kühlung ist notwendig, um jede plötzliche Entwicklung von Dämpfen im Kolben während der Zugabe des Wassers und eine Zertrümmerung des Kolbens zu vermeiden. Man spart Zeit, wenn man das Wasser zufügt, solange der Inhalt des Kolbens noch flüssig ist, man kann ihn jedoch auch erstarren lassen und ohne Nachteil die Bestimmung am Tage darauf zu Ende führen. Der Inhalt des Kolbens darf so lange (jedoch nicht über 80° C) erwärmt werden, bis die Auflösung vollendet ist, abgesehen von einigen ungelöst bleibenden dunklen Flocken, welche aus organischen Verunreinigungen des Rohglyzerins bestehen. Durch drehendes Bewegen des Kolbens wird die Auflösung beschleunigt. Kolben und Inhalt werden nun

abgekühlt, ohne jedoch die Verbindung mit dem Kühler zu lösen. Nach dem völligen Erkalten wird das Kühlerrohr nochmals ausgewaschen, der Kolben abgenommen, der Glasschliff des Kühlers oder der Gummistopfen in den Kolben abgespült und dann der Inhalt des Kolbens durch ein mit Säure gewaschenes Filter in einen Kolben aus Jenaer Glas, der ca. 1 l faßt, filtriert. Man wäscht gründlich mit kaltem, destilliertem kohlensäurefreien Wasser nach, fügt 2 ccm Phenolphthaleinlösung f) und dann soviel Natronlauge c) oder d) zu, bis die ganze Lösung schwach rötlich-gelb gefärbt ist. Diese Neutralisierung muß sehr sorgfältig geschehen; die Lauge soll man an den Innenwandungen des Kolbens unter kräftigem Drehen und gelegentlichem Schütteln oder Drehen in umgekehrter Richtung einfließen lassen, bis die Lösung nahezu neutralisiert ist, was durch das langsamere Verschwinden der beim Einfließen der Lauge an der betreffenden Stelle erzeugten Rotfärbung angezeigt wird. Wenn dieser Punkt erreicht ist, werden die Wände des Kolbens mit kohlensäurefreiem Wasser abgespült und das Alkali von nun an tropfenweise zugesetzt und nach jedem Tropfen gut durchgeschüttelt, bis die gewünschte Färbung erreicht ist. Jetzt lasse man aus einer Bürette 50 ccm oder einen Überschuß von Normalnatronlauge d) hereinlaufen und notiere genau die zugesetzte Menge. Man hält den Inhalt 15 Minuten im schwachen Sieden, während man den Kolben mit einem Glasrohr als Kühler versieht. Nun kühle man so schnell wie möglich ab und titriere den Überschuß an Normallauge mit Normalsäure e), bis die rötlich-gelbliche Färbung oder die gewählte Endfarbe wieder erhalten wird. Eine weitere Zugabe von Indikator zu diesem Zeitpunkt wird ein Zurückkehren der Rosafarbe verursachen.

Aus diesem Grunde sieht man von einer weiteren Indikatorzugabe ab.

Aus der verbrauchten Menge $^1/_1$ N-NaOH berechnet man den Glyzeringehalt unter Berücksichtlgung der Korrektur für den weiter unten beschriebenen blinden Versuch.

$$1 \text{ ccm } ^1/_1 \text{ N-NaOH} = 0{,}03069 \text{ g Glyzerin.}$$

Der Ausdehnungskoeffizient der Normallösungen beträgt ungefähr 0,00033 für 1 ccm und 1° C.

Eine Korrektur wird erforderlichenfalls vorgenommen.

Blinder Versuch. Da das Azetanhydrid und das Natriumazetat Verunreinigungen enthalten können, welche das Resultat beeinflussen würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Azetanhydrid und Natriumazetat angewendet werden wie bei der Analyse. Nachdem die Essigsäure neutralisiert ist, braucht man indessen nicht mehr als 5 ccm des Normalkali d) zuzusetzen, da dies dem Überschuß von Alkali entspricht, der meistens nach der Verseifung des Triazetins bei der Glyzerinbestimmung übrig bleibt.

Bestimmung des Glyzerinwertes der azetylierbaren Verunreinigungen. Der durch Erhitzen auf 160° erhaltene Gesamt-

rückstand wird in 1 oder 2 ccm Wasser gelöst, in einen kleinen Azetylierkolben von 120 ccm hineingespült und das Wasser verdunstet. Dann setzt man wasserfreies Natriumazetat hinzu und verfährt genau wie bei der Glyzerinbestimmung. Man berechnet das Resultat auf Glyzerin.

Analyse des Azetanhydrids. In eine abgewogene Stöpselflasche, die 10 bis 20 ccm Wasser enthält, gießt man etwa 2 ccm Anhydrid, setzt den Stopfen auf, wiegt und läßt unter gelegentlichem Schütteln während einiger Stunden stehen, bis das Anhydrid gänzlich hydrolysiert ist. Darauf wird auf 200 ccm verdünnt, Phenolphthalein zugesetzt und mit Normal-Natronlauge titriert. Hieraus ergibt sich die Gesamtazidität an freier Essigsäure und Säure, die aus dem Anhydrid entstanden ist. In ein Wägegläschen mit Stopfen, das ein bekanntes Gewicht an frisch destilliertem Anilin (etwa 10 bis 20 ccm) enthält, werden 2 ccm Azetanhydrid gegeben. Das Ganze wird kräftig durchgeschüttelt, gekühlt und dann gewogen. Der Inhalt wird darauf in etwa 200 ccm kaltes Wasser hineingespült und wie oben titriert. Hieraus ergibt sich die Azidität der ursprünglich vorhandenen Essigsäure plus der Hälfte der Säure, die aus dem Anhydrid stammt (die andere Hälfte ist zur Azetanilidbildung verbraucht); das zweite Resultat wird von dem ersten abgezogen (beide auf 100 g berechnet) und dieses Resultat verdoppelt ergibt die Kubikzentimeterzahl Normal-Natronlauge, welche 100 g der Azetanhydridprobe erfordern. 1 ccm Natronlauge entspricht 0,051 g Anhydrid.

## Anweisung zur Berechnung des wahren Glyzeringehaltes.

1. Man bestimmt den scheinbaren Glyzeringehalt des Musters nach der beschriebenen Azetinmethode. Das dabei erhaltene Resultat schließt etwa vorhandene azetylierbare Verunreinigungen mit ein.
2. Man bestimmt den Gesamtrückstand bei 160° C.
3. Man bestimmt den Azetinwert des Rückstandes, auf Glyzerin berechnet.
4. Man zieht das bei 3 gefundene Resultat von dem bei 1 gefundenen Prozentgehalt ab und gibt die korrigierte Zahl als Glyzerin an. Sind flüchtige azetylierbare Verunreinigungen vorhanden, so sind sie in dieser Zahl eingeschlossen.

## Bemerkungen und Empfehlungen des Exekutivkomitees.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei guten Handelssorten Rohglyzerin die Summe von Wasser, Gesamtrückstand bei 160° C und korrigiertem Glyzeringehalt nach der Azetinmethode nur um 0,5 % von 100 abweicht. Ferner stimmt bei solchen Rohglyzerinen das Resultat der Bichromatmethode mit dem unkorrigierten der Azetinmethode bis auf 1 % überein. Werden größere Differenzen gefunden, so sind Verunreinigungen, wie Polyglyzerine oder Trimethylenglykol, vorhanden. Trimethylenglykol ist flüchtiger als Glyzerin, es kann

daher durch fraktionierte Destillation angereichert werden. Eine annähernde Bestimmung seiner Menge ergibt die Differenz zwischen dem Azetin- und Bichromatresultat solcher Destillate. Trimethylenglykol entspricht, nach der Azetinmethode bestimmt und als Glyzerin berechnet, 80,69 %, nach der Bichromatmethode 138,3 % Glyzerin. Bei der Bewertung von Rohglyzerin für bestimmte Zwecke ist es auch notwendig, den Gehalt an Arsen, Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten annähernd zu bestimmen. Die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung dieser Verunreinigungen lagen außerhalb der Aufgaben des Komitees.

Beträgt der nichtflüchtige organische Rückstand bei 160° C bei Laugenglyzerinen über 2,5 %, d. h. ohne Korrektur für die Kohlensäure in der Asche, dann soll der Rückstand nach der Azetinmethode geprüft und ein gefundener Glyzeringehalt, der 0,5 % überschreitet, von dem Resultat der Azetinmethode abgezogen werden. Bei Saponifikat-, Destillat- und ähnlichen Glyzerinen soll die Grenze für die Höhe des organischen Rückstandes, die ohne weitere Prüfung passieren kann, auf 1 % festgelegt werden. Beträgt er über 1 %, dann muß er azetyliert werden und das dabei gefundene Glyzerin soll (nach Abzug von 0,5 %) von dem nach der Azetinmethode gefundenen Glyzeringehalt abgezogen werden.

## Probenahme von Rohglyzerin.

Bisher bestand die übliche Probenahme im langsamen Eintauchen eines Glasrohres, womit ein möglichst senkrechter Schnitt aus der in der Trommel enthaltenen Glyzerinschicht entnommen werden sollte. Diese Methode war insofern unbefriedigend, als in kalten Klimaten zähflüssige Glyzerine sehr langsam in dem Rohr aufsteigen, so daß es infolge dieser erforderlichen langen Zeit unmöglich ist, einen vollkommenen Schnitt aus der Schicht zu erhalten. Ferner läßt sich mit dem Glasrohr auch nicht in annähernd genauem Verhältnis etwa abgesetztes Salz entnehmen.

Der nachstehend abgebildete Probenehmer[1]) Fig. 69 vermeidet diese Nachteile nach Möglichkeit. Er besteht aus 2 Messingröhren, von denen die eine dicht in die andere hineinpaßt. Eine Reihe Schlitze sind in jede Röhre eingeschnitten und so angeordnet, daß, wenn sie offen sind, ein ununterbrochener Schlitz entsteht, der es ermöglicht, eine vollständige Sektion aus der ganzen Höhe der Glyzerinschicht zu entnehmen. Infolge dieser Anwendung füllt sich der Probenehmer fast im Augenblick mit dem Glyzerin. Auch der Boden des Probenehmers ist mit Schlitzen versehen, die einen Teil des am Boden der Trommel befindlichen Salzes zu entnehmen gestatten. Das Instrument ist so konstruiert, daß sämtliche Schlitze, einschließlich der am Boden befindlichen, durch eine einfache Drehung des oben befindlichen Griffes gleichzeitig verschlossen werden können. Ein dort

[1]) Fabrikanten: Young & Co., 45, 47 u. 49 Stanley Street, Kinning Park, Glasgow.

angebrachter Zeiger gibt an, bei welcher Stellung des Griffes der Probenehmer geöffnet oder geschlossen ist. Bei Probenehmern von größerem Querschnitt (1 Zoll Durchmesser) ist es möglich, durch eine dritte Bewegung lediglich die Bodenschlitze zur Entleerung zu öffnen, aber bei Probenehmern kleiner Dimensionen ($^5/_8$ Zoll Durchmesser) muß dieses Arrangement in Wegfall kommen, da die Schlitze sonst so klein sein müßten, daß der Probenehmer nicht mehr richtig funktionieren würde.

Beim Gebrauch wird der Probenehmer mit geschlossenen Schlitzen in die Trommel eingeführt; sobald er den Boden derselben berührt, werden die Schlitze 1 bis 2 Sekunden geöffnet, dann geschlossen und der Inhalt des Instruments durch Wiederöffnen der Schlitze in das Sammelgefäß entleert. Enthält die Trommel suspendiertes Salz, so müssen die Schlitze geöffnet werden, bevor der Probenehmer durch

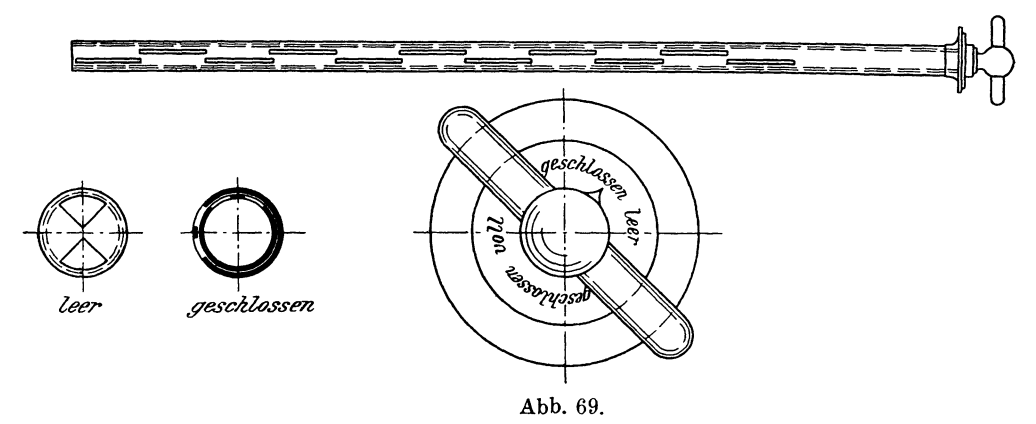



Abb. 69.

das Salz gestoßen wird. Auf diese Weise wird es ermöglicht, daß in das Durchschnittsmuster ein Teil des Salzes gelangt. Hat sich jedoch das Salz in der Trommel bereits abgesetzt, so ist es fast unmöglich, dasselbe im richtigen Verhältnis in die entnommene Probe hineinzubekommen, weshalb es sich empfiehlt, die Proben vor dem Absetzen des Salzes zu nehmen.

Ein Probenehmer von 1 Zoll (= ca. 2,5 cm) Durchmesser entnimmt aus einer 10 Cwt. (= ca. 508 kg) fassenden Trommel etwa 10 oz. (= ca. 284 ccm), während ein solcher von $^5/_8$ Zoll (= ca. 1,56 cm) Durchmesser etwa 5 oz. (= ca. 142 ccm) Rohglyzerin aus einer 10 Cwt. fassenden Trommel herausnimmt.

Gegenüber den früher gebräuchlichen Probenehmern, die aus einem Glasrohr bestanden, bedeutet der „Standard-Probenehmer" eine wesentliche Verbesserung; aber aus einem Faß mit Unterlaugenglyzerin, das längere Zeit nur Salze abgesetzt hat, ist auch damit kein zuverlässiges Durchschnittsmuster zu erlangen. Das Salz, das sich abgesetzt hat, läßt sich durch noch so langes Schütteln der Fässer nicht wieder gleichmäßig verteilen. Man sollte deshalb von

Laugenglyzerinen möglichst sofort nach dem Eintreffen Muster entnehmen. Man sollte es ferner vermeiden, während nasser Witterung Muster zu ziehen, und berücksichtigen, daß Glyzerin außerordentlich hygroskopisch ist und begierig aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Die Flaschen, welche die genommenen Proben enthalten, sind gut zu verschließen, auch soll man bis zur Inangriffnahme der Analyse nicht zuviel Zeit verstreichen lassen. Die Flaschen mit den Proben sind, bevor man ihnen etwas zur Untersuchung entnimmt, tüchtig durchzuschütteln und gelinde zu erwärmen, bis alles Salz, das sich am Boden der Flasche abgesetzt hat, sich wieder verteilt hat.

Seit der erstmaligen Veröffentlichung dieser Methoden hat sich ihre Revisionsbedürftigkeit, namentlich hinsichtlich der Bestimmung des „Gesamtrückstandes“ und des Glyzeringehalts im Rohglyzerin herausgestellt. Die englische technische Kommission trat vor etwa $1^1/_2$ Jahren erneut znsammen und erstattete nach Vornahme zahlreicher Versuche, besonders hinsichtlich der erwähnten beiden Bestimmungen, dem Arbeitsausschuß einen Bericht, der sich mit Abänderungen der analytischen Verfahren befaßt und auch Änderungen in der Berechnungsweise des Rohglyzerinwerts auf Grund der Analysenresultate in Vorschlag bringt.

Der englische Arbeitsausschuß hat den Wunsch geäußert, vor Einführung dieser Abänderungen die seit 1911 in Frankreich, Amerika und Deutschland bereits gebildeten verschiedenen Kommissionen zu hören und hat sich auch an verschiedene als Rohglyzerinproduzenten bedeutende weitere Länder, wie Italien und Belgien, gewendet, damit dort, wenn möglich, Ausschüsse von technischen und wissenschaftlichen Spezialisten gebildet werden, die dann der internationalen Kommission beitreten sollen. Herr J. Allan von der Firma Joseph Crossfield & Sons in Warrington hat sich in seiner Eigenschaft als Mitglied der dem englischen Arbeitsausschuß angegliederten technischen Kommission durch Vermittlung des Generaldirektors Comm. Moretti von der Stearinkerzenfabrik „Mira“ an die Kgl. Versuchsstation für Öl- und Fettindustrie in Mailand gewendet, um die Bildung eines Italien in der internationalen Kommission vertretenden Ausschusses herbeizuführen. Die genannte Versuchsstation, deren Laboratorien während des Krieges im Auftrag der Militärbehörde mit der Fett- und Glyzerinkontrolle beschäftigt waren, ist dem englischen Vorschlag bekanntlich schon durch Bildung einer im Einvernehmen mit dem Verband italienischer Seifenfabriken arbeitenden und dem Studium und der Sammlung analytischer Einheitsmethoden sich widmenden Kommission zuvorgekommen. (Giornale di chimica Industriale ed Applicata 1921, Nr. 4.)

## B. Prüfung raffinierter Glyzerine.

Als Deite 1866 der Glyzerinindustrie näher trat, gab es bereits drei Qualitäten von raffiniertem Glyzerin, die als Ia, IIa

und IIIa bezeichnet wurden. Sie waren hergestellt durch Entfärben von Rohglyzerin mittels Knochenkohle. Die Ia-Qualität war vollkommen farblos, aber nicht vollkommen geruchlos; es kamen vielmehr recht viele Ia raffinierte Glyzerine vor, die stark nach Buttersäure rochen, Roh- und raffinierte Glyzerine mit starkem Buttersäuregeruch gab es früher viel mehr als heute, was ohne Zweifel seinen Grund darin hat, daß die Fette jetzt vor der Spaltung bei weitem besser vorgereinigt werden als früher.

Ia raffiniertes Glyzerin, wie es heute im Handel vorkommt, ist weiß, kalkfrei und säurefrei, doch kann es einen Aschengehalt bis 0,4 Prozent haben, der nur aus Alkalisalzen bestehen darf.

IIa raffiniertes Glyzerin unterscheidet sich von Ia raffiniertem Glyzerin nur durch die weingelbe Farbe.

IIIa raffiniertes Glyzerin ist meist ein auf 16—18° Bé eingestelltes gutes Rohglyzerin ohne oder mit nur geringen Kalkmengen.

Ia und IIa raffinierte Glyzerine werden meist mit den spezifischen Gewichten 1,230 u. 1,210 gehandelt.

Die Fabrikation von raffinierten Glyzerinen ist im Vergleich zu früher bedeutend zurückgegangen, einmal, weil die Glyzerindestillation erheblich an Ausdehnung gewonnen hat, dann aber auch, weil zu Ia raffiniertem Glyzerin nur Saponifikat verwendbar ist, das Azidifikationsglyzerin höchstens zu IIa dienen, wogegen das Laugenglyzerin nur durch Destillation gereinigt werden kann. Will man raffinierte Glyzerine untersuchen, so ist zur Bestimmung des Glyzeringehaltes eine der früher besprochenen Methoden zu wählen. Die Methoden zur Bestimmung des Aschengehaltes, des Wasssergehaltes, des Gehalts an organischen und anorganischen Verunreinigungen sind dieselben wie sie beim Rohglyzerin beschrieben sind.

Glyzerin soll früher oft mit Zucker verfälscht gewesen sein, heute ist es dies wohl nur selten. Daß man bei der großen Knappheit an Glyzerin während des Krieges vielfach Zuckersirup als Streckungsmittel oder als Ersatzmittel für Glyzerin benutzt hat, ist eine andere Sache. Eine Verfälschung mit Zucker kann natürlich nur bei hohen Glyzerinpreisen vorkommen, da sie, wie Landsberger richtig bemerkt, normalerweise dem Fälscher keinen wirtschaftlichen Vorteil bietet. Zum Nachweis von Zucker im Glyzerin sind verschiedene Vorschriften gegeben[1]).

Nach Pohl[2]) kann das Glyzerin mit Rohrzucker, mit weißem Sirup, der Rohrzucker und unkristallisierbaren Zucker enthält, und mit Traubenzucker versetzt sein. Die Flüssigkeit wird im Polarisationsapparat untersucht, und zwar, wenn sie dunkel ist, nachdem man sie vorher durch Vermischen mit $^1/_{10}$ ihres Volumens Bleiessiglösung geklärt hat. Glyzerin dreht die Polarisationsebene nicht, Lösungen von Rohrzucker und Traubenzucker und frisch dargestellte Sirupe drehen nach rechts, sehr lange aufbewahrte Sirupe nach links. Findet

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., Berlin 1908, S. 463. [2]) Journ. f. prakt. Chem. 84, S. 169.

eine Drehung nach rechts statt, so erwärmt man nach Zugabe von $^1/_{10}$ Volumen konzentrierter Salzsäure durch 10 Minuten auf 70 bis 75° C. Ist die Flüssigkeit dann noch immer rechtsdrehend, so ist das Glyzerin mit Traubenzucker versetzt; ist sie linksdrehend geworden, mit Rohrzucker.

Böttger[1]) erhitzt 5 Tropfen des zu prüfenden Glyzerins, 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure (D = 1,30) und 0,03 bis 0,04 g molybdänsauren Ammon zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Probe intensiv blau.

Glyzerin, das Rohrzucker enthält, schwärzt sich beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure und gibt beim Erwärmen mit 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser sofort eine rotgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glyzerin gibt beim Vermischen mit Fehlingscher Lösung einen roten Niederschlag, noch bevor der Siedepunkt erreicht ist, reines Glyzerin dagegen erst einen geringen gelben oder roten Niederschlag, wenn man die Mischung nach dem Erhitzen 24 bis 48 Stunden stehen läßt (Endemann).

Zum Nachweis von Glyzerin neben Zucker dampfen Donath und Mayrhofer[2]) nach Zusatz einer von der vorhandenen Zuckermenge abhängigen Quantität zu Pulver zerfallenen Kalkes und ebensoviel Seesandes zu teigiger Konsistenz ein, pulverisieren nach dem Erkalten und extrahieren in einem verschlossenen Kölbchen mit 80 bis 100 ccm einer Mischung aus gleichem Volumen Alkohol und Äther. Nach dem Verdunsten erhält man das Glyzerin gelblich gefärbt, aber zuckerfrei und kann es dann nach Reichl oder in anderer Weise weiter prüfen.

Barfoed nimmt die qualitative Prüfung auf Zucker und Glyzerin erst vor, nachdem er beide Substanzen vorher getrennt hat. Dazu wendet er zwei Methoden an, von denen sich die eine auf die Unlöslichkeit des Zuckers in Äther-Alkohol, die andere auf die Fähigkeit der Zuckerarten gründet, mit Kali alkoholunlösliche Verbindungen zu geben:

1. Man versetzt die mindestens zur Sirupdicke eingedampfte Lösung mit 3 bis 4 Vol. Alkohol und 4 bis 5 Vol. Äther, wodurch der Zucker klebrig ausgeschieden wird, während das Glyzerin gelöst bleibt, und läßt 24 Stunden klären. War Rohrzucker vorhanden, so bilden sich anhaftende Kristalle. In jedem Falle kann man die Flüssigkeit direkt vom Zucker abgießen. Das Glyzerin enthält noch eine Spur Zucker, die seinen Nachweis nicht stört und überdies durch eine zweite Behandlung mit Äther-Alkohol entfernt werden kann.

2. Die zur Sirupdicke eingedampfte Mischung wird mit 6 bis 8 Vol. Alkohol, dann unter gutem Umschütteln nach und nach so lange mit 10proz. alkoholischer Kalilauge versetzt, als sich noch

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, S. 508.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 1895, S. 383.

ein Niederschlag bildet. Dieser ist anfangs weich, wird aber bald zusammenhängend und hart, so daß man die Flüssigkeit abgießen und den Rückstand mit Alkohol nachspülen kann. Die Flüssigkeit wird, wenn nötig, mit der Luftpumpe filtriert und das Filter mit Alkohol nachgewaschen. Der aus Rohrzucker oder Traubenzucker bestehende Niederschlag wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung mit Oxalsäure genau neutralisiert, mit 4 bis 5 Vol. Alkohol versetzt und nach einiger Zeit von oxalsaurem Kali abfiltriert. Das Filtrat enthält den Zucker. Man dampft ein und prüft den Rückstand. — Die Lösung, die durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft wieder trübe geworden sein kann, wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert, nach einiger Zeit vom schwefelsauren Kali abfiltriert, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron neutralisiert und abgedampft. Der Rückstand gibt an Alkohol reines Glyzerin ab, das nur eine sehr geringe Spur Zucker enthält.

Zur quantitativen Bestimmung von Zucker in Glyzerin sind auch mehrere Vorschriften gegeben[1]).

Zur annähernd quantitativen Bestimmung von Zucker kann man die oben beschriebenen Methoden zur qualitativen Prüfung von Barfoed benutzen, oder man bestimmt den Zuckergehalt des Glyzerins durch Polarisation.

Um einen Gehalt an Rohrzucker festzustellen, verdünnt man 25 ccm Glyzerin mit 25 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure, erwärmt in einem Glaskölbchen, in das man mittels Kork ein Thermometer eingesetzt hat, genau 15 Minuten auf 40 bis 50$^0$ C, kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, bringt sie in ein Rohr von 200 ccm Länge und polarisiert in einem Halbschattenapparat. Bedeutet D die wegen des Salzsäurezusatzes um $^1/_{10}$ vergrößerte Drehung, S die Dichte des Gemisches von gleichen Raumteilen der Glyzerinprobe und Wasser, p den Zuckergehalt in Prozenten, t die Temperatur, so ist:

$$p = \frac{12 \cdot 719\,(D + 0{,}025\,D\,[15 - t])}{S}.$$

Gefärbtes Glyzerin wird vor der Erwärmung mit Salzsäure mit etwas gepulverter Knochenkohle versetzt und nach dem Invertieren filtriert.

Zur Bestimmung von Traubenzucker werden 25 ccm der Probe mit 25 ccm Wasser in einem bedeckten Gefäß 1 Minute gekocht und dann polarisiert. Es ist:

$$p' = \frac{11{,}254\,D}{S}.$$

Ist das Glyzerin dunkel, so wird es vorher mit Bleiessig geklärt.

---

[1]) Benedikt-Ulzer, 1908, S. 467.

# C. Untersuchung destillierter Glyzerine.

Die destillierten Glyzerine sind die reinsten Glyzerine des Handels. Gehandelt werden sie meist mit einem spez. Gewicht von 1,23 bis 1,26, d. h. mit einem Wassergehalt von 12 bis 2%. In ihrer Farbe schwanken sie von farblos bis gelblich. Von den Roh- und raffinierten Glyzerinen unterscheiden sie sich durch ihren geringen Aschengehalt und von den ersteren besonders dadurch, daß sie mit Bleiessig keinen Niederschlag geben. Theoretisch sollte ein destilliertes Glyzerin frei von unorganischen Bestandteilen sein und daher beim Verglühen keinen Rückstand hinterlassen, aber im Fabriksbetrieb ist das nicht zu erreichen. Selbst die besten Marken enthalten Spuren von organischen und unorganischen Verunreinigungen, und Lewkowitsch[1]), der eine Anzahl als chemisch rein gehandelter Glyzerine auf ihren Gehalt an organischen und anorganischen Fremdstoffen untersucht hat, fand an nicht flüchtigen organischen Bestandteilen Werte von 0,0243 bis 0,5970% und an Asche 0,0030 bis 0,2090%. Die zulässigen Grenzen der einzelnen Verunreinigungen werden in den verschiedenen Staaten durch die Pharmakapöen bestimmt (vgl. S. 306).

Die Untersuchung der destillierten Glyzerine erstreckt sich zumeist auf den Gehalt an Reinglyzerin, auf einen Gehalt an Verunreinigungen organischer und anorganischer Natur, die ihnen eventuell von ihrer Herstellung her anhaften können, und auf einen Gehalt an Zusätzen, die zur Verfälschung benützt werden. Die Untersuchungsmethoden sind teils physikalische, teils chemische. Von physikalischen Eigenschaften des Glyzerins hat man für Zwecke der Prüfung herangezogen: das spezifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, die Dampfspannung und in neuester Zeit auch die Viskosität.

Der Gehalt an Reinglyzerin wird meist aus dem spezifischen Gewicht ermittelt; Lewkowitsch[2]) behauptet jedoch, daß die geringe Aschenmenge, die in den destillierten Glyzerinen enthalten ist, einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das spezifische Gewicht hat und daher, wenn große Genauigkeit erforderlich ist, das Reinglyzerin mit der Azetin- oder Bichromatmethode zu bestimmen ist.

Von chemischen Methoden zur Untersuchung von destillierten Glyzerinen kommen alle früher von uns besprochenen Verfahren in Betracht. Am meisten findet die Bichromatmethode Anwendung, da die Azetinmethode zu niedrige Resultate ergibt.

---

[1]) Chem. Technologie und Analyse der Öle usw. 2, S. 724.
[2]) a. a. O. S. 708.

## 1. Physikalische Methoden zur Gehaltsbestimmung wäßriger Glyzerinlösungen

durch:

### Feststellung des spezifischen Gewichtes.

Die Dichte oder Räumigkeit von Glyzerin wird heute wohl in der Glyzerinindustrie allgemein bei einer Temperatur von 15° C ermittelt. Die dafür notierten Zahlen sagen uns, wievielmal mehr als Wasser von 15° C das vorliegende Glyzerin bei gleichem Volumen wiegt. Temperaturen wie $17^1/_2{}^0$ oder 20° C können selbst für das spezifisch schwerste Glyzerin ausgeschieden werden. Man bestimmt das spez. Gewicht am besten bei 15° C.

Zur Ermittlung der Dichte kommen in Betracht:

die Senkwage,
die Mohr-Westphalsche Wage,
das Wägefläschchen und Sprengelsche Rohr.

Die Senkwage (Aräometer). Das Aräometer oder die Senkwage gestattet die Ablesung der Dichte an der Skala, die in ihr untergebracht ist. Diese rasche Art der Dichtenbestimmung schaffte der Senkwage besonders in der Technik überall Eingang. Die Ablesung ist auf die dritte Dezimale genau. Ein großer Fehler des Aräometers ist der, daß es rund 300 ccm Flüssigkeit fordert, die nicht immer zur Verfügung stehen. Aräometer mit gedrängter Dichteneinteiluug, wo schon mit 50 ccm das Auskommen gefunden wird, sind dementsprechend ungenau und verwerflich.

Die Ablesung erfolgt an der Spindel dort, wo der Flüssigkeitsspiegel die Teilung schneidet. Für Glyzerin kommen zwei Senkwagen von 1,000 bis 1,200 und von 1,200 bis 1,400 in Betracht. Um eine gute Ablesung zu erreichen, soll die Länge der Einteilung nicht unter 20 cm gehen. Bei glyzerinarmen Lösungen hat man darauf zu achten, daß die Flüssigkeit auch das Aräometer netzt, was gerade an dem oberen Teile der Senkwage, wo die Einteilung beginnt, nicht der Fall ist, da man es hier mit den Fingern anfaßt. Man wischt mit einem äthergetränkten Stückchen Watte den trockenen Schaft der Wage ab.

Nicht immer ist man in der Lage, Glyzerin auf 15° C einzustellen. Man spindelt dann bei gewöhnlicher Temperatur, doch nicht über 25° C und nimmt als Korrektur für 1° C $\mp$ 0,00058. Natürlich muß das zu spindelnde Glyzerin frei von Luftblasen sein. Die Temperatur bestimmt man mit einem geeichten Normalthermometer.

Angenommen, die Ablesung der Spindel bei 25° C = 1,2570,
dazu die Korrektur 0,00058 × (25° — 15° C) . . . . . = 0,0058,
so ist die Dichte bei 15° C . . . . . . . . . . . . . . . = 1,2628.

Umrechnungen von Ablesungen anderer Spindeln sind nur zeitraubend und schaffen Fehlerquellen.

Die Mohr-Westphalsche Wage (Hydrostatische Wage). Wie schon der Name sagt, haben wir es in diesem Falle der Dichtenbestimmung mit einer Wage zu tun (vgl. Abb. 70). Der Wagebalken trägt an dem einen Ende einen Schwimmer, in dem ein Thermometer angebracht ist, am anderen Ende ein Gegengewicht. Taucht der Schwimmer ganz in Wasser von 15° C Temperatur, so ist das Gewicht $Q_1$ am Teilstrich 10 notwendig, d. i. an der Stelle am Wagebalken, an der der Schwimmer hängt, um Wagengleiche wieder herzustellen. Kleine Fehler, die sich in der Lage des Wagebalkens ergeben, werden durch Verstellen der Fußschraube ausgeglichen. Die Stellung der Wage bleibt jetzt unberührt; man nimmt den Schwimmer von der Wage, trocknet diesen und ebenso den Glaszylinder, der nun mit luftblasenfreiem Glyzerin gefüllt wird, das auf 15° C gekühlt ist. Der wieder in seine frühere Stellung gebrachte Schwimmer taucht in das Glyzerin, sinkt jedoch nicht mehr zur Wagengleiche ein, da der zu prüfende Stoff spezifisch schwerer ist als Wasser. Um zur Wagengleiche zu kommen, wird das Gewicht $Q = (Q_1)$ so lange, von der Mittelachse ausgehend, an dem mit Einkerbungen (10 Teilstrichen) versehenen Wagebalken verschoben, bis er seine wahre Stellung erreicht hat. Genau so verfährt man mit dem Reiter $R$, der $^1/_{10}$ von $Q$ und Reiter $S$, der $^1/_{100}$ von $Q$ ist, bis vollständige Wagengleiche eingetreten ist. Sollte die Temperatur des Glyzerins während der Abwägung steigen oder sinken, so muß der Glaszylinder in ein Wasserbad von 15° C gestellt und so das Glyzerin abgewogen werden.

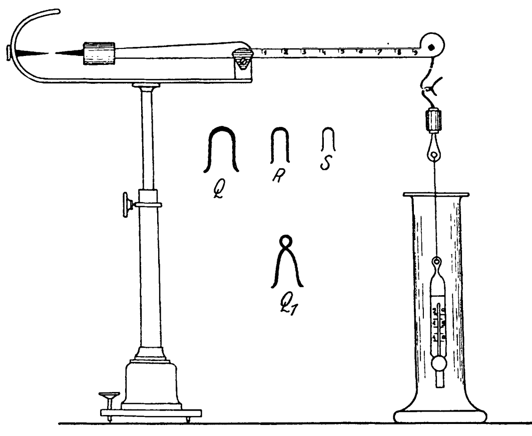


Abb. 70. Mohr-Westphalsche Wage.

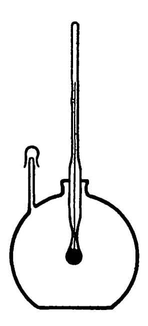
| Beispiel: | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $Q_1$ | hängt am Teilstrich | 10 | = 1 |
| | $Q$ | „ „ „ | 2 | = 0,2 |
| | $R$ | „ „ „ | 6 | = 0,06 |
| | $S$ | „ „ „ | 2,5 | = 0,0025 |

die Dichte bei 15° C, s . . . . . . . . . . = 1,2625.

Das Wägefläschchen (Pyknometer). Ein Wägefläschchen von bekannter Größe und bekanntem Gewichte, mit Glyzerin gefüllt und gewogen, läßt uns dessen Dichte errechnen.

Das Wägefläschchen (vgl. Abb. 71) ist mit Thermometer und Steigrohr versehen. Das Thermometer gestattet neben der Ablesung der Temperatur gleichzeitig das Fläschchen abzuschließen. Man füllt es mit luftblasenfreiem, etwas unter 15° C gekühltem Glyzerin, setzt

das Thermometer ein und taucht das Fläschchen bis zum Halse in ein Wasserbad von 15° C. Nach etwa 10 bis 15 Minuten und sobald beim Steigrohr kein Glyzerin mehr austritt, hebt man das Pyknometer aus dem Bade, trocknet es rasch ab und schlägt die Glaskappe über das Steigrohrende. Diese versieht den Zweck, kleine Glyzerinmengen, die durch die unvermeidliche Ausdehnung während des Wägens aus dem Fläschchen verdrängt werden, in sich aufzunehmen.


Abb. 71. Wägefläschchen.

Derselbe Vorgang wird mit einer Wasserfüllung wiederholt. Wenn nun

p das Gewicht des leeren, mit Luft gefüllten,
P „ „ „ mit Glyzerin gefüllten, und
G „ „ „ mit Wasser gefüllten

Pyknometers ist, dann ist die Dichte des Glyzerins

$$\frac{D}{15^0\,C} = \frac{P - p}{G - p}.$$

Das Sprengelsche Rohr[1]). Das Sprengelsche Rohr ist das für Glyzerin weitaus meist verwendete Pyknometer (vgl. Abb. 72).

Es ist einfach im Gebrauch, hat eine große Oberfläche und gestattet die Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Glyzerin verhältnismäßig rasch und mit großer Genauigkeit, selbst noch in der fünften Dezimale. Es stellt ein U-förmig gebogenes Glasrohr vor, dessen beide Schenkel pipettenartig erweitert und in enge, rechtwinklig gebogene Röhrchen gezogen sind, wovon das eine *b* mit einer Marke *m* versehen ist. Beide Rohrenden werden mit kleinen, eingeschliffenen Glaskapseln abgeschlossen. Das ganze Rohr ist an einer Schlinge aus Platindraht befestigt, die erlaubt, das Pyknometer hängend am Wagebalken zu wägen.

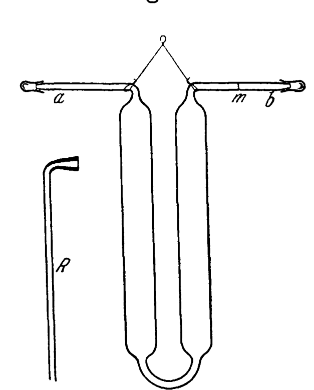


Abb. 72. Sprengelsches Rohr.

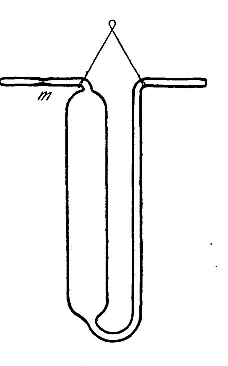


Abb. 73. Sprengelsches Rohr nach Ostwald.

Zur Füllung bedient man sich des Saugrohres *R*, das mit dem Rohrschenkel *a* luftdicht abschließt. Eine Saugpumpe, bei *b* angesetzt, zieht luftblasenfreies Glyzerin, auf etwas unter 15° C gekühlt, in das Pyknometer bis zur Marke *m* ein. Nun taucht man dieses so tief wie möglich in ein Wasserbad, das ständig auf 15° C ge-

[1]) Poggendorfs Annalen S. 150 bis 459.

halten ist, was mit einem Normalthermometer geprüft wird. Nach 5 bis 10 Minuten stellt man das Glyzerin auf die Marke *m* ein, was durch schwaches Drücken eines bei *b* angebrachten Schlauches geschehen kann. Beim Rohrende *a* zugleich austretendes Glyzerin wird mit Filterpapier zur Rohrgleiche abgenommen. Jetzt schließt man das Rohrschenkelende bei *a* mit einer Glaskappe, nimmt das Pyknometer aus dem Wasserbade, trocknet es rasch ab, bedeckt auch noch das Rohrende bei *b* mit einer Glaskappe und wiegt.

Derselbe Vorgang ist bei einer Wasserfüllung zu beachten. Die gefundenen drei Werte erlauben die Dichte nach der oberen Gleichung zu errechnen.

Durch Hochbiegen der Rohrschenkel *a* und *b* auf einen Winkel von $45^0$ erreicht man ein Sprengel-Rohr, das auch ermöglicht, die noch in den Haarröhrchen befindliche kleine Menge Glyzerin im Wasserbade zu kühlen.

Die von Ostwald abgeänderte Form des Sprengelschen Rohres ist in Abb. 73 ersichtlich.

Bemerkenswert ist die Verengerung des Rohres bei der Marke *m*, wodurch ein sehr genaues Einstellen erreicht wird.

Endlich läßt sich die Dichte von Reinglyzerin noch aus dem Brechungsexponenten oder aus der Dampfspannung, und, wie letzthin gefunden, auch annähernd durch Viskositätsmessungen aus den dazugehörigen, weiter unten folgenden Tafeln ablesen.

Die Dichte von Rohglyzerin oder Glyzerin in Salzlösungen läßt natürlich den wahren Glyzeringehalt nicht errechnen oder ersehen; doch bildet diese im Verein mit dem gefundenen Gehalte an anorganischen und organischen Verunreinigungen (Destillationsrückstand) eine Grundlage zur rohen Bewertung von Glyzerin im Glyzerinhandel.

A. Smetham[1]) benutzt folgende Formel, um aus dem spez. Gewichte und dem Aschengehalte eines Rohglyzerins annähernd den Glyzeringehalt errechnen zu können:

$$\text{Glyzerin} = \frac{(G - 1{,}000) - A \times 8{,}8}{2{,}66},$$

wobei G das spez. Gewicht bei $60^0$ F und A den Aschengehalt des Rohglyzerins vorstellen. Bei zu hohem Aschengehalte ist obige Formel unanwendbar. Smetham will mit dieser Formel gut übereinstimmende Resultate mit den nach der Bichromatmethode erhaltenen Zahlen gefunden haben.

Stiepel[2]) errechnet den Glyzeringehalt aus der Asche und dem spez. Gewichte, indem er den Aschengehalt mit 3,3 multipliziert und das Produkt von dem Glyzeringehalt, der sich aus dem spez. Gewicht ergibt, abzieht.

Über die spez. Gewichte der Reinglyzerin-Lösungen bestehen in der Glyzerinliteratur Tafeln von Gerlach, Strohmer, Skalweit,

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 1899, S. 331. [2]) Seifens.-Ztg., S. 818.

Lenz und Nicol. Gerlach gebrauchte zur Herstellung seiner Tabelle reines Glyzerin, das er so weit eindickte, bis der Siedepunkt ein konstanter geworden war; Strohmer nahm kristallinisches Glyzerin und Lenz ging von der Elementaranalyse aus.

Die Dichtentafeln obiger Forscher unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Dichten ermittelt wurden, wie 12°, 15°, $17^1/_2$° und 20° C. Auf 15° C umgerechnet, ergeben sich doch noch merkbare Unterschiede, die Grün und Wirth[1]) veranlaßten, das spez. Gewicht von Reinglyzerin zu überprüfen. Sie gingen von der Siedepunktbestimmung aus und fanden die Tafel Gerlach als richtig. Sie verdient aber, allen anderen noch bestehenden Tafeln vorgezogen, ja als einzige in Gebrauch genommen zu werden.

Spezifische Gewichte wäßriger Glyzerinlösungen nach Gerlach.

| Glyzerin Proz. | Spez. Gew. bei 15° C Wasser von 15° C = 1 | Glyzerin Proz. | Spez. Gew. bei 15° C Wasser von 15° C = 1 | Glyzerin Proz. | Spez. Gew. bei 15° C Wasser von 15° C = 1 | Glyzerin Proz. | Spez. Gew. bei 15° C Wasser von 15° C = 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1,2653 | 75 | 1,1990 | 50 | 1,1290 | 25 | 1,0620 |
| 99 | 1,2628 | 74 | 1,1962 | 49 | 1,1263 | 24 | 1,0594 |
| 98 | 1,2602 | 73 | 1,1934 | 48 | 1,1236 | 23 | 1,0568 |
| 97 | 1,2577 | 72 | 1,1906 | 47 | 1,1209 | 22 | 1,0542 |
| 96 | 1,2552 | 71 | 1,1878 | 46 | 1,1182 | 21 | 1,0516 |
| 95 | 1,2526 | 70 | 1,1850 | 45 | 1,1155 | 20 | 1,0490 |
| 94 | 1,2501 | 69 | 1,1822 | 44 | 1,1128 | 19 | 1,0466 |
| 93 | 1,2476 | 68 | 1,1794 | 43 | 1,1101 | 18 | 1,0441 |
| 92 | 1,2451 | 67 | 1,1766 | 42 | 1,1074 | 17 | 1,0417 |
| 91 | 1,2425 | 66 | 1,1738 | 41 | 1,1047 | 16 | 1,0392 |
| 90 | 1,2400 | 65 | 1,1710 | 40 | 1,1020 | 15 | 1,0368 |
| 89 | 1,2373 | 64 | 1,1682 | 39 | 1,0993 | 14 | 1,0343 |
| 88 | 1,2346 | 63 | 1,1654 | 38 | 1,0966 | 13 | 1,0319 |
| 87 | 1,2319 | 62 | 1,1626 | 37 | 1,0939 | 12 | 1,0294 |
| 86 | 1,2292 | 61 | 1,1598 | 36 | 1,0912 | 11 | 1,0270 |
| 85 | 1,2265 | 60 | 1,1570 | 35 | 1,0885 | 10 | 1,0245 |
| 84 | 1,2238 | 59 | 1,1542 | 34 | 1,0858 | 9 | 1,0221 |
| 83 | 1,2211 | 58 | 1,1514 | 33 | 1,0831 | 8 | 1,0196 |
| 82 | 1,2184 | 57 | 1,1486 | 32 | 1,0804 | 7 | 1,0172 |
| 81 | 1,2157 | 56 | 1,1458 | 31 | 1,0777 | 6 | 1,0147 |
| 80 | 1,2130 | 55 | 1,1430 | 30 | 1,0750 | 5 | 1,0123 |
| 79 | 1,2102 | 54 | 1,1402 | 29 | 1,0724 | 4 | 1,0098 |
| 78 | 1,2074 | 53 | 1,1374 | 28 | 1,0698 | 3 | 1,0074 |
| 77 | 1,2046 | 52 | 1,1346 | 27 | 1,0672 | 2 | 1,0049 |
| 76 | 1,2018 | 51 | 1,1318 | 26 | 1,0646 | 1 | 1,0024 |

Spez. Gewichte, die bei anderen Temperaturen als den in der Tabelle angegebenen, gefunden werden, können mit Hilfe nachstehender von Gerlach bestimmt werden.

[1]) Grün und Wirth, Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 1919.

Ausdehnung wäßriger Glyzerinlösungen.
Volumen bei $0^0 = 10000$.

| Glyzerin % | Vol. bei 0° C | Vol. bei 10° C | Vol. bei 20° C | Vol. bei 30° C |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 10000 | 10001,3 | 10016,0 | 10041,5 |
| 10 | 10000 | 10010 | 10030 | 10059 |
| 20 | 10000 | 10020 | 10045 | 10078 |
| 30 | 10000 | 10025 | 10058 | 10097 |
| 40 | 10000 | 10003 | 10067 | 10111 |
| 50 | 10000 | 10034 | 10076 | 10124 |
| 60 | 10000 | 10038 | 10084 | 10133 |
| 70 | 10000 | 10042 | 10091 | 10143 |
| 80 | 10000 | 10043 | 10092 | 10144 |
| 90 | 10000 | 10045 | 10095 | 10148 |
| 100 | 10000 | 10045 | 10100 | 10150 |

Die Zahlen für die dazwischen liegenden Temperaturen werden durch Interpolation gefunden. Für Temperaturen zwischen 15 und 20° C kann das spez. Gewicht aus den von Gerlach gegebenen Zahlen mit Hilfe der folgenden Formel berechnet werden:

$$s_t = s_1 + \frac{t - 15}{5}(s_2 - s_1),$$

worin

$s_1$ das spez. Gewicht des Glyzerins bei 15° C ist (Wasser bei 15° C = 1),
$s_2$ „ „ „ „ „ „ 20° C „ ( „ „ 20° C = 1),
$s_t$ „ „ „ „ „ „ t° C „ ( „ „ t° C = 1).

Bei den allerkonzentriertesten Glyzerinen tritt eine kleine Komplikation ein, indem leicht Luftblasen eingeschlossen werden, die nur langsam in der zähen Flüssigkeit nach oben steigen. So ein Glyzerin entlüftet man im Vakuum.

Nach dem Urteil von Willy Bein, Mitglied der Reichsanstalt für Maße und Gewichte in Charlottenburg, kann man keiner der vorhandenen Tabellen über die spez. Gewichte den Vorzug geben, weil sie alle nicht den Ansprüchen genügen, die man heute mit Recht stellen darf. Eine Fundamentaltafel solle auf ± 0,001 sicher sein, dies sei aber bei keiner Tafel der Fall. Am besten stimmten noch die Nicolschen[1]) Zahlen mit seinen Berechnungen überein. Bein hat die Nicolschen Dichten $D_{\frac{20}{20}}$ und die Gerlachschen $D_{\frac{15}{15}}$ auf $D_{\frac{20}{4}}$ umgezeichnet und zwar unter Benutzung der von Gerlach gegebenen wahren Ausdehnungen, die nahe genug mit den Versuchen übereinstimmen, welche die Reichsanstalt für Maße und Gewichte (R. M. G) über ein großes Temperaturintervall in einem eigens dazu gebauten Apparate angestellt hat. Nachstehend die Tabelle nach Willy Bein[2]):

[1]) Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle und Fette, Bd. 2, S. 714, Braunschweig 1905. [2]) Seifens.-Ztg. 1921, S. 67.

| Glyzerin % | nach Nicol | nach R. M. G. | im Mittel |
|---|---|---|---|
| 100 | 1,2609 | 1,2608 | 1,2608 |
| 90 | 1,2347 | 1,2355 | 1,2351 |
| 80 | 1,2077 | 1,2087 | 1,2082 |
| 70 | 1,1806 | 1,1808 | 1,1807 |
| 60 | 1,1534 | 1,1531 | 1,1532 |
| 50 | 1,1261 | 1,1254 | 1,1257 |
| 40 | 1,0991 | 1,0988 | 1,0989 |
| 30 | 1,0727 | 1,0772 | 1,0724 |
| 20 | 1,0469 | 1,0465 | 1,0467 |
| 10 | 1,0221 | 1,0224 | 1,0223 |
| 0 | 0,9982 | 0,9982 | 0,9982 |

Die Zwischenwerte sind durch rechnerische Interpolation zu finden.

## b) Das Lichtbrechungsvermögen wäßriger Glyzerinlösungen.
(Refraktometeranzeige.)

Die Refraktometeranzeige oder der Brechungskoeffizient eines Glyzerins ist die Messung der Größe der Lichtbrechung, das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume und im Glyzerin. Sie steht also im Zusammenhange mit der Dichte oder mit dem Prozentgehalte eines Glyzerins. Natürlich muß es frei von Stoffen sein, die selbst lichtbrechend auftreten. Die Bestimmung geschieht im Refraktometer und stützt sich auf die Beobachtung der Totalreflexion. Das in der Fettindustrie verbreitetste Refraktometer ist wohl das Butterrefraktometer von Karl Zeiß in Jena (Abb. 74).

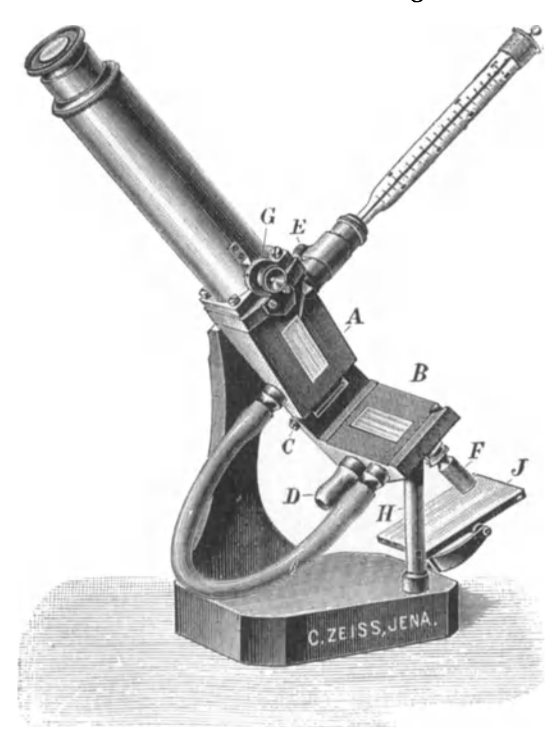



Abb. 74. Butterrefraktometer.

Die Ausführung einer solchen Bestimmung erfordert nur kurze Zeit und nur einige Tropfen Glyzerin; sie wird also dort zur Notwendigkeit, wo nur ganz geringe Mengen Glyzerin zur Verfügung stehen. Die Ab-

lesung erfolgt unmittelbar: die Werte können mit der folgenden Tabelle leicht in die Brechungsindizes ($n_D$) umgerechnet werden.

Das Butterrefraktometer wird zur Erkennung von Fetten, Ölen und deren Reinheit allgemein in der Fettindustrie benutzt. Es besteht aus einem heizbaren Doppelprisma *AB*, das mit Bajonettverschluß *F* verschlossen werden kann. Diese Vorrichtung zum Erwärmen oder Kühlen der Refraktometerprismen gründet sich auf die von Wollny vorgeschlagene Anwendung eines die Glasprismen einschließenden doppelwandigen Metallgehäuses, durch welches Wasser von gewünschter Temperatur geleitet wird. Diese wird mit dem Thermometer *M* gemessen. Fest mit den Prismen ist ein Fernrohr *K* verbunden, in dessen Brennebene eine von —5 über 0 bis +105 bezifferte Skala eingesetzt ist. *J* ist ein Spiegel. Die obere Linse des Okulares ist auf Deutlichkeit der Striche der Skala einzustellen. Die stets gleiche Dicke der Glyzerinschicht zwischen den beiden Prismen, wovon Prisma *B* um die Achse *C* drehbar ist, wird durch die Bauart des Doppelprismas erreicht. Jedem Butterrefraktometer ist eine Normalflüssigkeit beigegeben, auf die der Apparat eingestellt ist. Bei Verwendung von Glyzerin als zu untersuchender Substanz sieht man im Okular das Gesichtsfeld getrennt durch die „Grenzlinie" in einen links gelegenen, hellerleuchteten, und einen rechts gelegenen, dunklen Teil. Die Stelle der Skala, die von der Trennungslinie senkrecht getroffen wird, gibt die Ablesung der Lichtbrechung (Sk. T.).

Man bringt also 2 bis 3 Tropfen Glyzerin auf das horizontal gehaltene und gut gereinigte Prisma *A*, drückt das auch gut gesäuberte Prisma *B* fest an *A* und verschließt das Doppelprisma mit Stift *F*. Den Apparat stellt man nun auf seine Bodenplatte. Dem Spiegel *J* gibt man jene Stellung, die notwendig ist, die Grenzlinie deutlich ablesbar zu ersehen. Die Beobachtung erfolgt durch das Okular des Fernrohres.

Tabelle der Brechungsexponenten.

| Sk. T. | $n_D$ | $\Delta n$ | Sk. T. | $n_D$ | $\Delta n$ | Sk. T. | $n_D$ | $\Delta n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,4220 | 8,0 | 35 | 1,4488 | 7,2 | 70 | 1,4723 | 6,2 |
| 5 | 1,4260 | 8,0 | 40 | 1,4524 | 7,0 | 75 | 1,4754 | 5,8 |
| 10 | 1,4300 | 7,8 | 45 | 1,4559 | 6,8 | 80 | 1,4783 | 5,8 |
| 15 | 1,4339 | 7,6 | 50 | 1,4593 | 6,6 | 85 | 1,4812 | 5,6 |
| 20 | 1,4377 | 7,6 | 55 | 1,4626 | 6,6 | 90 | 1,4840 | 5,6 |
| 25 | 1,4415 | 7,4 | 60 | 1,4659 | 6,4 | 95 | 1,4868 | 5,4 |
| 30 | 1,4453 | 7,2 | 65 | 1,4691 | 6,4 | 100 | 1,4895 | |

Sk.T. = Skalenteil des Butterfraktometers,
$n_D$ = Brechungsexponent,
$\Delta_n$ = Änderung des Brechungsexponenten in Einheiten der vierten Dezimale für einen Skalenteil.

Brechungsindizes und spezifische Gewichte wäßriger Glyzerinlösungen nach Skalweit.

| Prozente Glyzerin | Spez. Gew. bei 15° C | n (D) bei 15° C | Prozente Glyzerin | Spez. Gew. bei 15° C | n (D) bei 15° C | Prozente Glyzerin | Spez. Gew. bei 15° C | n (D) bei 15° C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,0000 | 1,3330 | 34 | 1,0858 | 1,3771 | 68 | 1,1799 | 1,4265 |
| 1 | 1,0024 | 1,3342 | 35 | 1,0885 | 1,3785 | 69 | 1,1827 | 1,4280 |
| 2 | 1,0048 | 1,3354 | 36 | 1,0912 | 1,3799 | 70 | 1,1855 | 1,4295 |
| 3 | 1,0072 | 1,3366 | 37 | 1,0939 | 1,3813 | 71 | 1,1882 | 1,4309 |
| 4 | 1,0096 | 1,3378 | 38 | 1,0966 | 1,3827 | 72 | 1,1909 | 1,4324 |
| 5 | 1,0120 | 1,3390 | 39 | 1,0993 | 1,3840 | 73 | 1,1936 | 1,4339 |
| 6 | 1,0144 | 1,3402 | 40 | 1,1020 | 1,3854 | 74 | 1,1963 | 1,4354 |
| 7 | 1,0168 | 1,3414 | 41 | 1,1047 | 1,3868 | 75 | 1,1990 | 1,4369 |
| 8 | 1,0192 | 1,3426 | 42 | 1,1074 | 1,3882 | 76 | 1,2017 | 1,4384 |
| 9 | 1,0216 | 1,3439 | 43 | 1,1101 | 1,3896 | 77 | 1,2044 | 1,4399 |
| 10 | 1,0240 | 1,3452 | 44 | 1,1128 | 1,3910 | 78 | 1,2071 | 1,4414 |
| 11 | 1,0265 | 1,3464 | 45 | 1,1155 | 1,3924 | 79 | 1,2098 | 1,4429 |
| 12 | 1,0290 | 1,3477 | 46 | 1,1182 | 1,3938 | 80 | 1,2125 | 1,4444 |
| 13 | 1,0315 | 1,3490 | 47 | 1,1209 | 1,3952 | 81 | 1,2152 | 1,4460 |
| 14 | 1,0340 | 1,3503 | 48 | 1,1236 | 1,3966 | 82 | 1,2179 | 1,4475 |
| 15 | 1,0365 | 1,3516 | 49 | 1,1263 | 1,3981 | 83 | 1,2206 | 1,4490 |
| 16 | 1,0390 | 1,3529 | 50 | 1,1290 | 1,3996 | 84 | 1,2233 | 1,4505 |
| 17 | 1,0415 | 1,3542 | 51 | 1,1318 | 1,4010 | 85 | 1,2260 | 1,4520 |
| 18 | 1,0440 | 1,3555 | 52 | 1,1346 | 1,4024 | 86 | 1,2287 | 1,4535 |
| 19 | 1,0465 | 1,3568 | 53 | 1,1374 | 1,4039 | 87 | 1,2314 | 1,4550 |
| 20 | 1,0490 | 1,3581 | 54 | 1,1402 | 1,4054 | 88 | 1,2341 | 1,4565 |
| 21 | 1,0516 | 1,3594 | 55 | 1,1430 | 1,4069 | 89 | 1,2368 | 1,4580 |
| 22 | 1,0542 | 1,3607 | 56 | 1,1458 | 1,4084 | 90 | 1,2395 | 1,4595 |
| 23 | 1,0568 | 1,3620 | 57 | 1,1486 | 1,4099 | 91 | 1,2421 | 1,4610 |
| 24 | 1,0594 | 1,3633 | 58 | 1,1514 | 1,4114 | 92 | 1,2447 | 1,4625 |
| 25 | 1,0620 | 1,3647 | 59 | 1,1542 | 1,4129 | 93 | 1,2473 | 1,4640 |
| 26 | 1,0646 | 1,3660 | 60 | 1,1570 | 1,4144 | 94 | 1,2499 | 1,4655 |
| 27 | 1,0672 | 1,3674 | 61 | 1,1599 | 1,4160 | 95 | 1,2525 | 1,4670 |
| 28 | 1,0698 | 1,3687 | 62 | 1,1628 | 1,4175 | 96 | 1,2550 | 1,4684 |
| 29 | 1,0724 | 1,3701 | 63 | 1,1657 | 1,4190 | 97 | 1,2575 | 1,4698 |
| 30 | 1,0750 | 1,3715 | 64 | 1,1686 | 1,4205 | 98 | 1,2600 | 1,4712 |
| 31 | 1,0777 | 1,3729 | 65 | 1,1715 | 1,4220 | 99 | 1,2625 | 1,4728 |
| 32 | 1,0804 | 1,3743 | 66 | 1,1743 | 1,4235 | 100 | 1,2650 | 1,4742 |
| 33 | 1,0831 | 1,3757 | 67 | 1,1771 | 1,4250 | | | |

n(D) bezeichnet den Brechungsexponent für die Natriumlinie.

Um die Ablesung der Lichtbrechung, die natürlich auch von der Temperatur abhängig ist, bei einer bestimmten Temperatur zu bekommen, läßt man Wasser von gewünschter bestimmter Wärme durch das Innere jedes der beiden Prismen laufen. Der Eintritt des Wassers erfolgt bei *D*, der Austritt bei *E*. *G* ist eine Mikrometerschraube,

die gestattet, Bruchteile der Ablesung genauer zu bekommen, als durch Schätzung mit dem Auge möglich ist.

Mit dem Butterrefraktometer lassen sich Glyzerine mit Brechungsindices 1,42 bis 1,49 untersuchen. Das sind meist handelsübliche Stärken von 64 bis 100%.

In neuerer Zeit wird dafür das Eintauchrefraktometer von Zeiß in Jena empfohlen, das an Genauigkeit seiner Angaben alle anderen Refraktometer mit Ausnahme des Interferenzrefraktometers übertrifft; doch werden hier Mengen Glyzerin gefordert, die eine Dichtenbestimmung auch schon erlauben.

Einen bedeutend größeren Meßbereich als jedes der beiden oben genannten Refraktometer besitzt das von Abbe. Die Messungen reichen von $n_D$ 1,3 bis 1,7. Auch dieser Apparat wird mit heizbaren Prismen von der Firma Zeiß geliefert.

Tabellen über Brechungsexponenten wäßriger Glyzerinlösungen verfaßten Lenz[1], Strohmer[2] und Skalweit[3]. Von diesen Tafeln zeigt die beste Übereinstimmung mit dem spezifischen Gewichte der Gerlachschen Tabelle die von Skalweit.

### c) Untersuchung destillierter Glyzerine auf Zähflüssigkeit[4].

Viskositätsmessungen sind in der Fettindustrie und besonders im Handel mit Mineralöl etwas Alltägliches geworden. Seltener schon wurde Glyzerin zu derartiger Untersuchung herangezogen, obwohl dessen ölige, viskose Beschaffenheit bekannt war, ja dieser Eigenschaft das Glyzerin den Namen Glyzerinöl verdankt. Naturgemäß muß es nicht gerade Glyzerin allein sein, was die Zähflüssigkeit voll in die wässerige Lösung bringt; es können Nichtglyzerine, organische Verbindungen, darin gelöst, die Viskosität in dem Grade beeinflussen, als sie selbst viskos sind. Zähflüssigkeitsuntersuchungen sind daher nur dort am Platze, wo Glyzerine praktisch aschenfrei sind, also bei Destillatware. Dort können sich viskose Nichtglyzerine den Vorschriften der Qualitätsuntersuchung entziehen, ihre Gegenwart aber bei einer Viskositätsmessung verraten. Solche selbst destillierbare Körper kommen meist von Rohglyzerinen schlechtester Herkunft wie aus Seifenunterlauge oder aus ranzigen Fetten und Ölen, wenn die daraus erhaltenen Destillate nicht sorgsam genug hergestellt wurden. Ein wichtiger Vertreter solcher viskoser Nichtglyzerine in Glyzerindestillaten ist das Trimethylenglykol. Polyglyzerine kommen in Destillaten seltener vor. Glyzerindestillate können der Pharmakopöe-Vorschrift entsprechen und trotzdem viskoser sein als Destillate, die der Pharmakopöe nicht entsprechen.

In Erkenntnis dieser Sachlage tut man gut, bei künftigen Untersuchungen von chemisch reinem Glyzerin und auch von Dynamitglyzerin die Viskosität nicht mehr außer acht zu lassen.

---

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 18. [2] Monatsh. f. Chemie 5, 61.
[3] Rep. d. analyt. Chem. 5, 18. [4] Vgl. S. 21.

Apparate, wie zur Zähigflüssigkeitsmessung solche heute in der gesamten Fettindustrie schon eingeführt sind, sind die Viskosimeter nach Engler[1]).

Unter Viskosität versteht man das Verhältnis der Auslaufzeit — in unserem Falle — von Glyzerin zu Wasser bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen. Das Englersche Viskosimeter Abb. 75 muß also ein geeichtes Gefäß von bestimmter Form enthalten, das auch gestattet, die Temperatur von Glyzerin jederzeit ablesen zu können. Um diese während der Auslaufzeit gleichmäßig zu halten, wird das geeichte Gefäß mit einem Mantel, besser gesagt Wasserbade umgeben, dessen Temperatur gleichgehalten werden muß mit der des Glyzerins. Das Auslaufröhrchen für Glyzerin geht senkrecht durch das Wasserbad und wird mit einem zugespitzten Ventilstift aus Hartholz geschlossen. Das ganze Gerät wird auf einen Dreifuß gestellt; darunter steht der Meßkolben von rund 240 ccm Volumen. Der Gasring zur Heizung ist bei Glyzerinviskositätsmessungen nicht unbedingt notwendig, da ja diese bei Zimmertemperatur vorgenommen werden kann. Das Auslaufgefäß wird mit einem Deckel geschlossen, durch den Ventilstift und Thermometer herausragen, es ist im Innern vergoldet und mit Niveaumarken versehen, die ein genaues Füllen mit der zu untersuchenden Probe gestatten.

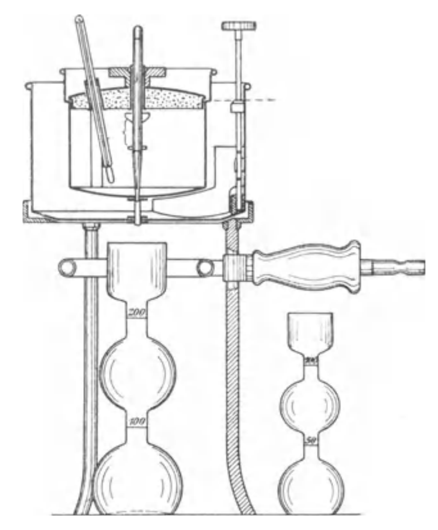


Abb. 75. Viskosimeter nach Engler.

Man füllt es nun einmal mit Wasser von 20° C und ein zweites Mal mit Glyzerin bis zu den Niveaumarken, das sind 240 ccm; selbstverständlich muß vor jeder Füllung die sogenannte Kapsel sehr sauber und trocken gemacht werden, ebenso das Auslaufröhrchen und der Meßkolben. Dieser wird unter das Ende des Auslaufröhrchens gestellt. Ist die Temperatur des Glyzerins gleich der des bestellten Wasserbades, so zieht man den Ventilstift hoch und setzt zugleich eine Stoppuhr in Gang. Nachdem der Glaskolben bis zur Marke 200 ccm voll geworden, setzt man zu gleicher Zeit die Stoppuhr wieder außer Tätigkeit. Die Ausflußzeit wird angemerkt und mit der Ausflußzeit des Wassers bei 20° C ins Verhältnis gebracht.

Angenommen, der Ausfluß des Wassers bei 20° C aus dem Englerschen Viskosmeter wäre 52 Sekunden, der des Glyzerins bei 24° C 546 Sekunden, so ist die Viskosität $\frac{546}{52} = 10{,}5$ Engler-Grade.

[1]) Geliefert von der Firma C. Desaga, Heidelberg.

Spezifische Gewichte und Viskositätsgrade wäßriger Glyzerinlösungen.

| Prozente Glyzerin | Spez. Gew. bei 15° C | Viskosität bei 24° C in Engler-Graden | Prozente Glyzerin | Spez. Gew. bei 15° C | Viskosität bei 24° C in Engler-Graden |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 1,2653 | 105,00 | 84 | 1,2238 | 7,90 |
| 99 | 1,2628 | 77,00 | 83 | 1,2211 | 7,20 |
| 98 | 1,2602 | 64,75 | 82 | 1,2184 | 6,50 |
| 97 | 1,2577 | 53,75 | 81 | 1,2157 | 5,90 |
| 96 | 1,2552 | 45,00 | 80 | 1,2130 | 5,40 |
| 95 | 1,2526 | 38,00 | 79 | 1,2102 | 5,00 |
| 94 | 1,2501 | 32,35 | 78 | 1,2074 | 4,62 |
| 93 | 1,2476 | 27,65 | 77 | 1,2046 | 4,28 |
| 92 | 1,2451 | 23,50 | 76 | 1,2018 | 3,95 |
| 91 | 1,2425 | 20,00 | 75 | 1,1990 | 3,65 |
| 90 | 1,2400 | 17,00 | 74 | 1,1962 | 3,40 |
| 89 | 1,2373 | 14,70 | 73 | 1,1934 | 3,15 |
| 88 | 1,2346 | 12,85 | 72 | 1,1906 | 2,95 |
| 87 | 1,2319 | 11,30 | 71 | 1,1878 | 2,75 |
| 86 | 1,2292 | 10,00 | 70 | 1,1850 | 2,61 |
| 85 | 1,2265 | 8,90 | | | |

Die Apparate werden alle behördlich geeicht geliefert.

In der vorstehenden Tafel sind die spezifischen Gewichte und Glyzerinprozente der Viskosität, in Engler-Graden ausgedrückt, gegenübergestellt.

In England ist das „Reedwoodsche Viskosimeter“ so verbreitet wie in Deutschland das Englersche. Abb. 76 stellt den Querschnitt eines solchen Normalapparates vor.

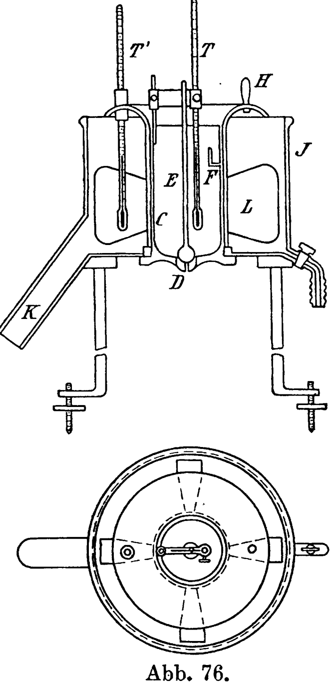



Abb. 76.
Das Reedwoodsche Viskosimeter.

*C* ist wiederum das Füllgefäß. Es besteht aus Kupfer, ist innen mit Füllmarken versehen und versilbert. Der Boden besitzt ein Achatauslaufrohr, dessen muldenförmige Vertiefung mit dem Ventilstift *E* abgeschlossen wird. Rings um den Füllzylinder ist das Wasserbad *J*, in dem ein Rührwerk mit Flügeln *L* steckt, welches durch den Griff *H* in Bewegung gesetzt werden kann. Das seitlich an das Wasserbad angebrachte Rohr *K* ist ein Heizrohr für Viskositätsmessungen über Zimmertempera-

tur. Notwendig sind auch hier je ein geeichtes Thermometer $T$ für den Füllzylinder und $T_1$ für das Wasserbad. Der ganze Normalapparat ist wie der Englersche in seiner Aufmachung genau dimensioniert. Der dazugehörige enghalsige Kolben faßt bis zu seiner Marke nur 50 ccm. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie oben beschrieben.

In Amerika bedient man sich bei Viskositätsmessungen des Sayboldt'schen Normalapparates.

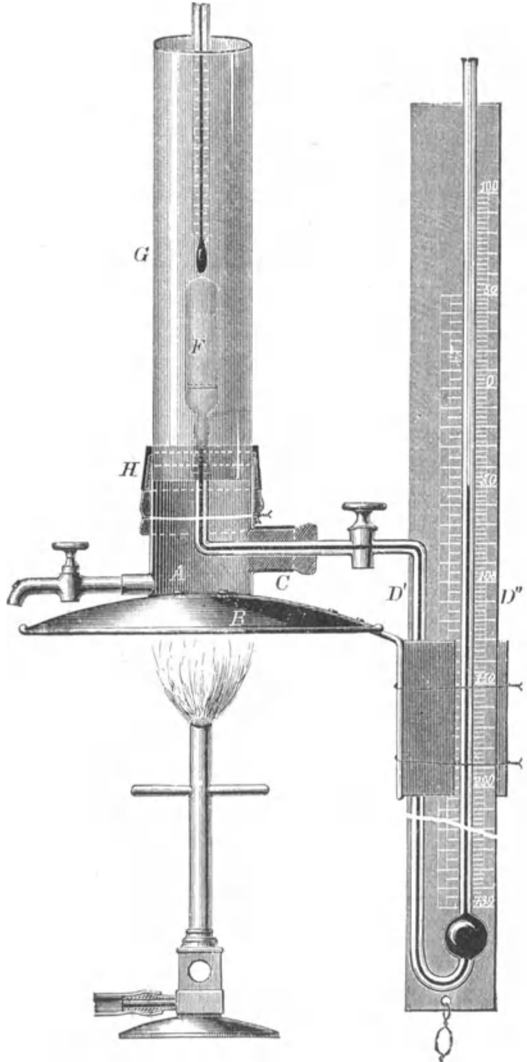



Abb. 77. Vaporimeter nach Gerlach.

### d) Gehaltsbestimmung wäßriger Glyzerinlösungen aus der Dampfspannung.

Wir haben bereits erwähnt, daß Gerlach[1]) ein Vaporimeter, mit dem man die Dampfspannung wässeriger Glyzerinlösungen leicht bestimmen kann, konstruiert und eine Tabelle entworfen hat, welche die den Dampfspannungen entsprechenden Glyzeringehalte angibt. Sein Apparat[2]), Abb. 77, hat folgende Einrichtung:

Das Vaporimetergestell besteht aus einer Hülse $A$ von Rotkupfer oder Neusilber, die auf den Teller $B$ aus gleichem Metall aufgenietet ist. In die Öffnung $C$ wird das Glasrohr $D'D''$ mit einem Gummistopfen eingesetzt. Der Glaszylinder $G$ läßt sich durch ein Stück dicken Gummischlauches mit $A$ verbinden. Zur Sicherung des Verschlusses ist es einerseits mit Draht an $A$ angebunden und kann anderseits durch den konischen Metallring $H$ fest an den Glaszylinder angedrückt werden.

Die Arbeitsweise mit dem Vaporimeter ist die folgende: Man nimmt den Glaszylinder $G$ und das Fläschchen $F$ ab,

[1]) Chem. Ind. 7, S. 277.

[2]) Zu beziehen von F. Müller, Dr. Geißlers Nachfolger in Bonn.

entfernt auch den Konus aus dem in das Rohr $D'$ eingesetzten Glashahn und hängt das Instrument an der am untern Ende des Skalenlineals angebrachten Drahtschlinge, also umgekehrt auf. Sodann schwenkt man $F$ mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gut aus und füllt so viel Quecksilber ein, daß dieses genau bis zu einer an der engsten Stelle des Halses angebrachten Marke reicht. Man gießt etwas von der Glyzerinprobe auf, schüttelt um und saugt die Flüssigkeit einige Male mit einem fein ausgezogenen Glasrohr vom Quecksilber ab. Dann füllt man ganz voll, läßt stehen, bis alle Luftblasen entwichen sind, und setzt nun das Fläschchen an das in seinem Hals eingeschliffene Ende des Rohres $D'$ an. Wenn keine Flüssigkeit mehr durch den Glashahn abtropft, setzt man den Konus in diesen wieder ein, kehrt das Vaporimeter um, setzt $G$ auf, füllt den durch $A$ und $B$ gebildeten Raum mit Wasser und erhitzt das Bad zum Sieden, wobei sich aus der Probe Dampf entwickelt, der das Quecksilber erst in das Rohr $D'$, dann in die am Fuße von $D''$ angebrachte Kugel und endlich in das Steigrohr $D''$ selbst drückt. Dabei treibt das Quecksilber einen Faden von Glyzerin vor sich her, der stets gleichlang ist, was durch Herausnehmen des Glashahnes vor dem Ansetzen des Fläschchens bewirkt wurde, so daß sein Einfluß vernachlässigt werden kann.

Enthält das Fläschchen reines Wasser, so wird das Quecksilber in $D''$ bei diesem Versuch gerade so weit steigen, daß die Quecksilberkuppen im Fläschchen und im Steigrohr das gleiche Niveau haben, weil der Dampfdruck des Wassers bei der Siedetemperatur der Atmosphärendruck ist. Dieser Punkt wurde in der Skala mit Null bezeichnet und die Millimeterteilung nach unten hin aufgetragen. Seine Lage ist bei allen Barometerständen dieselbe, da eine Änderung des Luftdruckes die Siedetemperatur des Wassers im Mantel und die Spannkraft der in $F$ entwickelten Dämpfe in gleicher Weise beeinflußt.

Bei der Prüfung der Glyzerinlösung verfährt man genau in derselben Weise. Der Nullpunkt der Skala wird aber jetzt durch den Quecksilberfaden nicht erreicht sein. Die an der Skala direkt abgelesene Abnahme des Druckes bedarf noch einer Korrektur, da der Stand des Quecksilbers im Vaporimeterfläschchen ein höherer ist, als früher, und diese Erhöhung noch zu der Angabe der Skala addiert werden muß. Bei jedem Instrument ist nun angegeben, welche Erhöhung der Quecksilberfaden von 0 bis 500 mm in dem zylindrischen Vaporimeterfläschchen bedingt, und daraus läßt sich die Erhöhung für jeden Stand des Quecksilbers berechnen. Es sei z. B. die Erhöhung des Niveaus im Fläschchen für den Quecksilberfaden von 0 bis 500 mm 21 mm, der beobachtete Quecksilberfaden an der Skala des Vaporimeters 492 mm, somit berechnet sich die Erhöhung des Quecksilberstandes im Fläschchen für 492 mm aus der Proportion $500:21 = 492:x$; sie beträgt 20,6 mm. Die wirkliche Verminderung der Spannkraft der Glyzerinlösung ist demnach 512,6 mm.

Spezifische Gewichte und Siedepunkte von Glyerinlösungen, sowie die Spannkraft der Dämpfe dieser Lösungen bei 100° C nach Gerlach[1]).

| Gewichtsteile Glyzerin in 100 Teilen der Lösung | Gewichtsteile Glyzerin bei 100 Teilen Wasser | Spezifisches Gewicht der Glyzerinlösungen | | Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand °C | Spannkraft der Dämpfe von Glyzerinlösungen bei 100° C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | bei 15° C Wasser von 15° C = 1 | bei 20° C Wasser von 20° C = 1 | | Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf mm | Spannkraft bei 760 mm Barometerstand mm |
| 100 | Glyzerin | 1,2653 | 1,2620 | 290 | 696 | 64 |
| 99 | 9900 | 1,2628 | 1,2594 | 239 | 673 | 87 |
| 98 | 4900 | 1,2602 | 1,2568 | 208 | 653 | 107 |
| 97 | 3233,333 | 1,2577 | 1,2542 | 188 | 634 | 126 |
| 96 | 2400 | 1,2552 | 1,2516 | 175 | 616 | 144 |
| 95 | 1900 | 1,2526 | 1,2490 | 164 | 598 | 162 |
| 94 | 1566,666 | 1,2501 | 1,2464 | 156 | 580 | 180 |
| 93 | 1328,571 | 1,2476 | 1,2438 | 150 | 562 | 198 |
| 92 | 1150 | 1,2451 | 1,2412 | 145 | 545 | 215 |
| 91 | 1011,111 | 1,2425 | 1,2386 | 141 | 529 | 231 |
| 90 | 900 | 1,2400 | 1,2360 | 138 | 513 | 247 |
| 89 | 809,090 | 1,2373 | 1,2333 | 135 | 497 | 263 |
| 88 | 733,333 | 1,2346 | 1,2306 | 132,5 | 481 | 279 |
| 87 | 669,231 | 1,2319 | 1,2279 | 130,5 | 465 | 295 |
| 86 | 614,286 | 1,2292 | 1,2252 | 129 | 449 | 311 |
| 85 | 566,666 | 1,2265 | 1,2225 | 127,5 | 434 | 326 |
| 84 | 525 | 1,2238 | 1,2198 | 126 | 420 | 340 |
| 83 | 488,235 | 1,2211 | 1,2171 | 124,5 | 405 | 355 |
| 82 | 455,555 | 1,2184 | 1,2144 | 123 | 390 | 370 |
| 81 | 426,316 | 1,2157 | 1,2117 | 122 | 376 | 384 |
| 80 | 400 | 1,2130 | 1,2090 | 121 | 364 | 396 |
| 79 | 376,190 | 1,2102 | 1,2063 | 120 | 352 | 408 |
| 78 | 354,500 | 1,2074 | 1,2036 | 119 | 341 | 419 |
| 77 | 335,782 | 1,2046 | 1,2009 | 118,2 | 330 | 430 |
| 76 | 316,666 | 1,2018 | 1,1982 | 117,4 | 320 | 440 |
| 75 | 300 | 1,1990 | 1,1955 | 116,7 | 310 | 450 |
| 74 | 284,615 | 1,1962 | 1,1928 | 116 | 300 | 460 |
| 73 | 240,370 | 1,1934 | 1,1901 | 115,4 | 290 | 470 |
| 72 | 257,143 | 1,1906 | 1,1874 | 114,8 | 280 | 480 |
| 71 | 244,828 | 1,1878 | 1,1847 | 114,2 | 271 | 489 |
| 70 | 233,333 | 1,1850 | 1,1820 | 113,6 | 264 | 496 |
| 65 | 185,714 | 1,1710 | 1,1635 | 111,3 | 227 | 553 |
| 60 | 150 | 1,1570 | 1,1550 | 109 | 195 | 565 |
| 55 | 122,222 | 1,1430 | 1,1415 | 107,5 | 167 | 593 |
| 50 | 100 | 1,1290 | 1,1280 | 106 | 142 | 618 |
| 45 | 81,818 | 1,1155 | 1,1145 | 105 | 121 | 639 |
| 40 | 66,606 | 1,1020 | 1,1010 | 104 | 103 | 657 |
| 35 | 53,846 | 1,0885 | 1,0875 | 103,4 | 85 | 675 |
| 30 | 42,857 | 1,0750 | 1,0740 | 102,8 | 70 | 690 |
| 25 | 33,333 | 1,0620 | 1,0610 | 102,3 | 56 | 704 |
| 20 | 25 | 1,0490 | 1,0480 | 101,8 | 43 | 717 |
| 10 | 11,111 | 1,0245 | 1,0235 | 100,9 | 20 | 740 |
| 0 | 0 | 1,0000 | 1,0000 | 100 | 0 | 760 |

[1]) Chem. Ind. 7, S. 277.

Somit enthält die Probe nach der Gerlachschen Tabelle 90 % Glyzerin.

Um die Dampfbildung bei konzentrierten Glyzerinlösungen (von 70 % an) hervorzurufen, setzt man an das Steigrohr ein Glasrohr mit Gummischlauch an und saugt. Dann geht die Dampfbildung genügend vor sich; nur bei reinem Glyzerin versagt auch dieses Mittel.

## 2. Chemische Methoden zur Gehaltsbestimmung wäßriger Glyzerinlösungen.

Während bei der Bewertung von Rohglyzerin chemische Untersuchungsmethoden vorwiegend benützt werden, finden bei der Untersuchung destillierter Glyzerine meist physikalische Prüfungsmethoden Anwendung. Bei der Verschiedenheit in der Qualität destillierter Glyzerine kann man sich nicht immer auf die physikalischen Methoden zur Erkennung des wahren Glyzeringehalts verlassen, es finden daher zur Gehaltsbestimmung auch chemische Prüfungsmethoden Anwendung, so das **Bichromatverfahren,** die **Azetin-** und **Isopropyljodidmethode.** Weitere hierzu geeignete Glyzerin-Bestimmungsarten sind noch:

### Das Eindampfverfahren über Bleioxyd.

Morawski[1]) bestimmt den Glyzeringehalt wässeriger Lösungen durch Eindampfen über Bleioxyd, wodurch eine Verflüchtigung des Glyzerins verhindert wird, indem sich Glyzerinmonoplumbat bildet. In einen geräumigen Porzellantiegel wird ein kurzes Glasstäbchen eingesetzt und dann 50 bis 60 g Bleioxyd hineingegeben. Hierauf wiegt man ca. 2 g Glyzerin ein und setzt so viel Alkohol zu, daß sich das Gemenge unter Bildung einer feuchten, lockeren Masse mit dem Glasstab abreiben und gleichmäßig mischen läßt. Der Tiegel wird in einen Vakuum-Wasserbadtrockenkasten eingesetzt und danach erst im Lufttrockenkasten bei 120 bis 130° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit einem gut passenden Überglas, das mit einem Ausschnitt für den Glasstab versehen ist, verdeckt und gewogen. Die Gewichtszunahme mit 1,2432 $\left(=\frac{C_3H_8O_3}{C_3H_6O_2}=\frac{92,06}{74,05}\right)$ multipliziert, gibt den Gehalt an reinem Glyzerin in der untersuchten Probe an. Eine solche Bestimmung dauert 3 bis 4 Stunden. Die Resultate sind ziemlich befriedigend; die Differenzen betragen im Durchschnitt 0,6, im Maximum 1,5 %. Diese Abweichung schreibt Morawski dem Umstande zu, daß das Bleioxyd etwas Mennige enthält und daß das Trocknen nicht in kohlensäurefreier Luft erfolgt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 22, S. 416.

## Die Glyzerinbestimmung aus dem Lösungsvermögen für Kupferoxyd.

Diese wird nach Muter[1]) in folgender Weise durchgeführt: In einem graduierten Zylinder von 100 ccm Inhalt, welcher etwas über den Teilstrich 50 ein seitliches Ablaßrohr mit Glashahn hat, wird 1 g Glyzerin mit 50 ccm starker Kalilauge (1 Teil Kalihydrat, 2 Teile Wasser) übergossen und unter Umschütteln so lange mit schwacher Kupfervitriollösung versetzt, bis sich ein ziemlich beträchtlicher, bleibender, blauer Niederschlag gebildet hat. Dann füllt man bis zu 100 ccm an, schüttelt, läßt nach dem Absitzen des Niederschlags einen aliquoten Teil der Flüssigkeit durch den Hahn ab und bestimmt die Menge des darin enthaltenen Kupferoxyds, z. B. durch Titration mit Zyankalium. Man säuert zuerst mit Salpetersäure an, versetzt dann mit Ammoniak im Überschuß und läßt auf Kupferoxyd gestellte Zyankaliumlösung zufließen. Von der aus der verbrauchten Anzahl ccm berechneten Kupferoxydmenge hat man noch die kleine Quantität dieses Oxyds abzuziehen, die schon von konzentrierter Kalilauge allein gelöst wird. Man ermittelt sie ein für allemal durch einen blinden Versuch ohne Glyzerin. — Den Wirkungswert des Glyzerins stellt man mit reinem Glyzerin fest. — Die Resultate sind nach den Angaben von Muter befriedigend, die Belege meist bis auf 1 % genau.

## Benzoatverfahren.

Diez[2]) löst 0,1 g Glyzerin in 10 bzw. 20 ccm Wasser, versetzt es in einem Kolben mit 15 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm 10proz. Natronlauge und schüttelt 10 bis 15 Minuten unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wird nach dem Zerreiben mit der alkalischen Flüssigkeit und kurzem Stehen auf einem bei 100° C getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, im Filter bei 100° C 2 bis 3 Stunden getrocknet, gewogen und aus dem Gewicht der Benzoate durch Multiplikation mit 0,385 der Glyzeringehalt berechnet. — Die Methode gibt für die Fett- und Glyzerinanalyse ganz unbefriedigende Resultate, indem sich wechselnde Gemenge von Di- und Tribenzoaten bilden. Berechnet man aber auch aus der Verseifungszahl die im Niederschlag enthaltene Glyzerinmenge, so ist die Methode doch noch fehlerhaft, weil beträchtliche Mengen Glyzerin in Lösung bleiben.

## Durch Überführen des Reinglyzerins in Nitoglyzerin

vgl. S. 302.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**, 1896, S. 130.

[2]) Diez, Zeitschr. f. physiol. Chem. **11**, S. 472. — Vgl. Benedikt und Cantor, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 460.

# IV. Die Verwendung des Glyzerins und seiner Ersatzmittel.

## A. Die Verwendung des Glyzerins.

Im Jahre 1873 versandte die Chemische Fabrik Eisenbüttel in Braunschweig ein Zirkular, in dem sie mehr als 60 Glyzerinverwendungen aufführte, eine Zahl, die sich seit der Zeit ohne Zweifel noch vergrößert hat. Die so vielseitige Verwendung des Glyzerins beruht naturgemäß auf seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften: daß es eine viskose, schlüpfrige Flüssigkeit ist, die trotz ihrer ölartigen Beschaffenheit keine Fettflecke gibt, die nicht merklich verdunstet und nicht austrocknet, vielmehr aus der Luft und anderen Körpern Feuchtigkeit anzieht, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, neutral reagiert und gänzlich unschädlich ist, farblos und geruchlos ist und sich leicht parfümieren läßt, Haut und Leder geschmeidig macht und verhindert, daß sie spröde und brüchig werden, daß es in Fetten und Ölen zwar nicht löslich ist, sich mit ihnen aber leicht zu Salben vereinigen läßt, daß es einen süßen Geschmack hat, dabei aber nicht gärungsfähig im landläufigen Sinne des Wortes ist, vielmehr ein Zusatz von Glyzerin die alkoholische Gärung hemmt, daß seine wässerigen Lösungen, wenn sie nicht allzu dünn sind, selbst bei hohen Kältegraden nicht gefrieren, daß es ein großes Lösungsvermögen für viele Salze und andere Körper besitzt und daß es verschiedene chemische Verbindungen liefert, die teils medizinisch, teils technisch von Bedeutung sind, besonders aber Explosivkörper von gewaltiger Explosivkraft.

Daß noch fortgesetzt nach neuen Verwendungsmöglichkeiten für Glyzerin gesucht wird, zeigt folgende Notiz: Nach dem „Chemical Trade-Journal" vom 24. Januar 1920 hat ein hervorragender amerikanischer Unternehmer dem Mellon Institute of Industrial Research in Pittsburgh Pa. Mittel für Untersuchungen zur Verfügung gestellt, die industriellen Verwendungsarten des Glyzerins zu vermehren. Man glaubt, daß die Untersuchungen sich vor allem auf die Verwendung des Glyzerins an Stelle des Alkohols in der Riechstoffextraktion und verwandten Industriezweigen erstrecken werden.

### Glyzerin als Konservierungsmittel.

Glyzerin hat nach Munk[1]) schon bei einem Zusatz von 2 bis $2^1/_2$ % energisch konservierende Wirkung sowohl bei der Milchsäure- wie bei der Alkoholgärung, überhaupt bei allen Fermentwirkungen. Es ist ein vorzügliches Konservierungsmittel für

[1]) Polyt. Notizbl. 1877, S. 269.

viele Stoffe organischen Ursprungs. Es beruht dies darauf, daß es den tierischen und pflanzlichen Geweben Wasser entzieht und sie dadurch verhindert, in Fäulnis überzugehen. Es ist vielfach zum Konservieren von Nahrungs- und Genußmitteln empfohlen, namentlich von Früchten, Eiweiß und Eigelb. Die obengenannte Chemische Fabrik Eisenbüttel hatte eine Glyzeringelatine in den Handel gebracht, die eine gelatinöse, steife Lösung von Gelatine in Glyzerin vorstellte, besonders zu dem Zweck, durch Erwärmen flüssig gemacht und dann in dünner Schicht auf Eingemachtes und dergleichen gegossen zu werden, um auf diese Weise Luft und Gärungserreger fernzuhalten.

Nach O. Hausner[1]) kann man Eier für den Haushalt dadurh konservieren, daß man sie abwäscht und in eine Lösung von 2 l Glyzerin und 1 l Wasser einlegt. Durch ein aufgelegtes Holzbrett werden die Eier verhindert hochzusteigen.

Sehr geeignet ist das Glyzerin zum Konservieren von anatomischen und ähnlichen Präparaten. Vor dem Alkohol hat es den großen Vorzug, daß es kein Fett aus den Präparaten löst, die Farbe nicht zerstört und nicht verdunstet.

Auch in verschiedenen Industrien dient das Glyzerin als Konservierungsmittel, so in der Pelzwarenindustrie, wo es hauptsächlich Felle und Häute konservieren soll und teils allein, teils mit Zusätzen von antiseptischen Chemikalien, wie Salizylsäure, Borsäure usw. benutzt wird, ferner in der Lederfabrikation, in der es außer zu andern Zwecken zum Geschmeidighalten von Leder Verwendung findet, sowie bei Gummiwaren, um sie vor dem Brüchigwerden zu schützen usw.

Glyzerin zum Konservieren von schwefeliger Säure. E. J. Brown[2]) stellte fest, daß bei einer 3,8 % $SO_2$-Lösung ohne Glyzerin nach 12monatigem Lagern 1,5 % $SO_2$, bei Verwendung von 5 % Glyzerin in gleicher Zeit noch 3,1 % $SO_2$ vorhanden waren.

Hervorragende Konservierungsmittel sind die Verbindungen von Glyzerin mit Borsäure, da zur konservierenden Eigenschaft des Glyzerins die antiseptische der Borsäure kommt. Eine Vorschrift für Borsäure-Glyzerin lautet: 124 Gewichtsteile Glyzerin werden mit 190 Teilen Borsäure verrieben und die Mischung in einer Porzellanschale so lange am Wasserbad erhitzt, bis eine Probe, auf eine kalte Glasschale gebracht, zur klaren, festen Masse erstarrt. Das Präparat muß in der doppelten Menge 95proz. Alkohol und in der 12fachen Menge Wasser löslich sein. — Ein Boroglyzerin, das zum Konservieren von Lebensmitteln dienen soll, wird aus einer Mischung von 92 Gewichtsteilen Glyzerin und 62 Gewichtsteilen feingepulverter Borsäure, die im Sandbad auf 200° C erhitzt wird, hergestellt.

G. Seiffert und H. Spiegel[3]) haben Glyzerin als Desinfektions-

---

[1]) Fabr. d. Konserv. u. Kand., Wien 1912, S. 113.
[2]) Pharm. Journal **84**, 1910, S. 244.
[3]) Zentralbl. Bakteriolog. 1914, S. 518.

mittel für Instrumente geprüft. Sie haben tuberkulösen Eiter nach Prüfung auf Keimfähigkeit und nach halbstündigem Erhitzen auf 56° C, um die bakterizide Leukozystenwirkung nach Möglichkeit auszuschalten, mit Bouillonkulturen der zu prüfenden Bakterien im Verhältnis von 1:10 vermischt. In der Mischung wurden 1 cm breite, 5 cm lange Streifen von Drahtgaze eingetaucht, bis alle Maschen gefüllt waren, worauf sie im Exsikkator getrocknet und dann verwendet wurden. Beim Erhitzen mit Glyzerin auf 120° C wurden alle untersuchten Keime von Bacterium coli, Paratyphus, Hühnercholera, Bacterium hyocyaneus, Bacterium diphtheridis, Staphylococcus albus, Streptococcus breyoni, Bacterium anthracis, Bacterium subtilis in einer Minute völlig abgetötet. Chirurgische Instrumente wurden durch dieses Verfahren selbst bei einstündigem Erhitzen nicht geschädigt; vielmehr wurden schon etwas brüchig gewordene wieder elastisch.

## Glyzerin in der Fabrikation der Nahrungs- und Genußmittel.

Glyzerin ist theoretisch ein Nahrungsmittel. Im „Deutschen Archiv für klinische Medizin" führt B. Knapp auf Grund von Experimenten, die er in der Rombergschen Klinik zu Tübingen angestellt hat, den Nachweis, daß Glyzerin ebensogut ein echtes Nahrungsmittel ist wie Zucker, denn es werde zwar in den ersten Tagen der Glyzerinzufuhr Eiweiß aus dem Körper ausgeschwemmt, was offenbar auf einer Vergiftung beruhe, schon nach wenigen Tagen trete jedoch Eiweißsparung ein, die genau dieselbe sei wie die des Traubenzuckers; also bei Glyzerin wie bei Alkohol; auch bei diesem haben die Experimentatoren nach vorübergehenden Stickstoffverlusten nicht nur Gleichgewicht, sondern sogar Ansatz konstatieren können, wenn ein Teil der Kohlenhydrate der Nahrung durch ihn ersetzt wurde. Es entsteht nun die Frage, warum nicht auch das Glyzerin zur Nahrung verwendet wird? Sein Kalorienwert ist durchaus nicht unbedeutend, es spart Eiweiß und tatsächlich haben schon vor 50 Jahren Versuche ergeben, daß man Kranke mit ihm nähren kann. Glyzerin ist aber giftig wie Alkohol und wirkt nicht angenehm betäubend, was nicht zum Genusse verlockt.

Nach dem oben erwähnten Zirkular der Chemischen Fabrik Eisenbüttel findet das Glyerin bei der Essigfabrikation, Mostrichfabrikation und Schokoladenfabrikation Verwendung. Beim Essig soll es ohne Zweifel zur Geschmacksverbesserung dienen und beim Mostrich das Eintrocknen verhindern.

Eine sehr wertvolle Eigenschaft des Glyzerins ist, daß es für sich nicht gärungsfähig ist, vielmehr Flüssigkeiten, die zur Gärung neigen, zugesetzt, deren Neigung zu gären hemmt. Hierauf gründet sich die Benützung von Glyzerin bei der Weinbereitung und in der Bierbrauerei. Es macht Wein und Bier haltbarer, verhindert die Nachgärung und verleiht ihnen zugleich einen volleren Geschmack. Da nach Pasteurs[1]) Beobachtungen auch bei der alkoholischen

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. **106**, S. 338.

Gärung Glyzerin entsteht und sowohl er wie auch Neßler[1]) und J. J. Pohl[2]) das Glyzerin als regelmäßigen Bestandteil des Weins gefunden haben, lag es um so näher, von einem solchen Körper, der die Süße des Zuckers mit der Nichtgärungsfähigkeit verbindet, zur Weinverbesserung Gebrauch zu machen. Man wendet das Glyzerin an, nachdem der Wein hell geworden ist. Die Menge des zuzusetzenden Glyzerins richtet sich nach der Beschaffenheit des Weins; sie schwankt zwischen 1 und 4 Volumprozenten. — Die Weinverbesserung durch Glyzerin wird als „Scheelisieren" bezeichnet (nach Scheele, dem Entdecker des Glyzerins).

Nachdem das Glyzerin bei der Weinbereitung mit Erfolg angewendet war, lag es nahe, es auch bei der Bierbereitung zu benützen. Nach Fleck[3]) nimmt man, je nach dem Hopfenquantum, das verwendet wurde, auf 100 Maß Bier $^1/_2$ bis 1 Maß Glyzerin und setzt es dem Bier zu, wenn es auf die Gärbottiche kommt. Man mischt das Glyzerin zuvor mit der 5- bis 6fachen Menge gekühlten Bieres und verteilt diese Mischung auf die Gärbottiche, ehe die Hefe zugegeben wird. In dieser geringen Menge stört das Glyzerin den Verlauf der Gärung nicht.

Ob allgemein so verfahren wurde, wie Fleck angibt, ist uns fraglich; wir halten es für wahrscheinlicher, daß man das Glyzerin dem Biere, ebenso wie dem Weine, erst nach Beendigung der Gärung zugesetzt hat.

Man kann leichte Rhein- und Moselweine durch einen geringen Glyzerinzusatz ganz wesentlich verbessern. Die Chemische Fabrik Eisenbüttel bezeichnet deshalb auch in ihrem Zirkular die Weinverbesserung durch Glyzerin nicht mit Unrecht als „Weinveredelung".

Die Verwendung von Glyzerin bei der Weinbereitung und in der Bierbrauerei ist in Deutschland auf Grund des Gesetzes vom 24. Mai 1878 durch kaiserliche Verordnung verboten, ein Verbot, das lebhaft bedauert werden muß, zumal mit dem Zusatz von Glyzerin kein Mißbrauch getrieben werden konnte. Es ist oben gesagt, daß 1 bis 4 $^0/_0$ dem Wein zugesetzt wurden; 4 $^0/_0$ sind nur ausnahmsweise zur Verwendung gekommen; für gewöhnlich hielt sich der Zusatz in den Grenzen von 1 bis 3 $^0/_0$. Mit vollem Recht ist im „Weingrossist" gesagt[4]): „Trockene, alkoholische Weine sind mit geringen Glyzerinzusätzen vorteilhaft zu behandeln. Impertinente Säure hinter vielem Glyzerin verstecken zu wollen, ist unmöglich. Zuviel Glyzerin macht den Wein fad und plump."

Nach erfolgtem Verbot der Glyzerinverwendung ergab sich naturgemäß die Frage: „Wie kann man einen Zuzatz von Glyzerin im Wein feststellen?", um an Hand der chemischen Analyse Zuwiderhandlnngen gegen das Verbot ahnden zu können, eine Frage,

---

[1]) Der Wein, seine Bestandteile und seine Behandlung, Chemnitz 1865, S. 21.

[2]) Chemisch-technische Untersuchungen österreichischer Weine, Wien 1864.

[3]) Dingl. Journ. **196**, S. 487. [4]) Weingrossist **3**, S. 115.

die nicht leicht zu beantworten war, da das Glyzerin ein normaler Bestandteil alles Weins ist, dessen Höhe nicht allein bei den verschiedenen Weinen sehr verschieden ist, sondern auch bei derselben Weinsorte starken Schwankungen unterliegt. Es hängt dies vom Verlauf der Gärung ab; der Wein kann aber auch beim Lagern durch Verdunsten mehr Alkohol verlieren als Glyzerin, und der Alkohol kann ferner im Wein durch Einwirkung des Kahmpilzes oxydiert werden. Unter Umständen läßt sich daher eine beachtenswerte Glyzerinmenge zusetzen, ohne daß dies durch die Analyse festgestellt werden kann. Da man aber gefunden hat, daß in normalem Wein auf 100 Teile Alkohol höchstens 14 Teile Glyzerin kommen und daß, wenn dieses Verhältnis durch Verminderung des Alkohols überschritten wird, auch ein höherer Gehalt an Extraktstoffen sich ergeben muß, so hat die zur Bearbeitung der Frage niedergesetzte Kommission am 7. Juli 1894 folgende Vereinbarung getroffen: „Eine Beanstandung wegen Glyzerinzusatzes ist dann angezeigt, wenn bei einem 0,5 g in 100 ccm Wein übersteigenden Glyzeringehalt

1. der Extraktwert (Extrakt vermindert um die nicht flüchtigen Säuren) zu mehr als $^2/_3$ aus Glyzerin besteht, oder
2. bei einem Verhältnis von Glyzerin zu Alkohol von mehr als 10:100 der Gesamtextrakt nicht mindestens 1,89 in 100 ccm über das nach Abzug des Glyzerins vom Extrakt verbleibende Rest 1 g in 100 ccm beträgt.“

In der Tabakindustrie macht man von der Hygroskopizität des Glyzerins Gebrauch; man setzt es Kau- und Schnupftabak zu, um sie vor dem Trockenwerden zu bewahren.

Glyzerinverwendung zur Geschmacksverbesserung gewisser Fette und Öle. Nach Patent Jürgens läßt sich der Geschmack bei gewissen Ölen und Fetten, wie z. B. von Lebertran, wesentlich verbessern durch Erhöhung des Glyzeringehaltes. Beim Erhitzen der Fette mit Glyzerin in Gegenwart zerkleinerter fester Körper, insbesonders von Metalloxyden, wie Thorerde, Titanoxyd, oder Tonerde entstehen Mono- und Diglyzeride, welche jene Geschmacksveränderung bedingen sollen.

Alles Glyzerin, das bei Nahrungs- und Genußmitteln irgendwie benutzt wird, sollte nur vollkommen farb- und geruchloses destilliertes sein.

## Glyzerin in der Medizin und Pharmazie.

Das Glyzerin besitzt keine eigentlichen Heilkräfte, und doch findet es in der Medizin und Pharmazie mancherlei Verwendung. Dies hat seine Ursache teils in der hervorragend entwickelten Eigenschaft des Glyzerins, Feuchtigkeit anzuziehen, teils in seinem großen Lösungsvermögen für viele Körper. Äußerlich benutzt man es als reizmilderndes, deckendes Mittel bei Hauterkrankungen, wobei aber zu beachten ist, daß es unverdünnt die Haut reizt, weil es infolge

seiner großen Hygroskopizität dem Gewebe des Körpers Wasser entzieht.

Lösungen von Borsäure in Glyzerin finden in der Wundbehandlung Verwendung unter der Bezeichnung „Boroglyzerin“ ($C_3H_5 \cdot BO_3$). Es liegen dafür verschiedene Vorschriften vor. Nach der einen werden 62 Tle. Borsäure unter Erwärmen in 92 Tln. Glyzerin gelöst. Dabei entsteht eine durchsichtige, hygroskopische, feste Masse. Eine 5proz. Lösung wird bei der Wundbehandlung benutzt. — Eine andere Vorschrift lautet: 62 Tle. Borsäurepulver werden mit 104 Tln. Glyzerin verrieben und im Sandbade unter Umrühren so lange auf 150° C erwärmt, bis das Gewicht 100 Tle. beträgt. Die heiße Masse wird auf Glasplatten gegossen und nach dem Erkalten abgestoßen. — Nach der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten wird „Boroglycerini“ erzeugt, indem man 310 g Borsäure mit 460 g Glyzerin in tarierter Porzellanschale nicht über 150° C erhitzt, bis die Mischung 500 g wiegt, und dann noch 500 g Glyzerin zumischt. Eine 10proz. Lösung dieses Präparats dient zur Wundbehandlung.

Innerlich diente das Glyzerin früher als Ersatz des Zuckers bei Diabetis, von wo es aber jetzt durch das Saccharin verdrängt ist.

Vielfach benützt man das Glyzerin als Lösungsmittel für Pepsin. Die Pharm. brit. gibt dafür folgende Vorschrift: Man reibt 80 g Pepsin mit einer Mischung von 525 ccm Glyzerin und 15 g Salzsäure (von 25 %) an und gibt so viel destilliertes Wasser hinzu, daß das Gesamtvolumen 875 ccm beträgt. Nach 8tägigem Stehen wird filtriert. — Das Glyzerin hat die Eigenschaft, das Verdauungsenzym des Pepsins in Lösung überzuführen und zu konservieren.

Einen „Pepsinwein“ mit Glyzeringehalt findet man in mehreren Pharmakopöen, auch in dem Arzneibuch des Deutschen Reiches.

Vielfach wird das Glyzerin zu Suppositorien verwendet. Dies beruht auf der Erkenntnis, daß die Einführung von 1 bis 2 bis 3 g konzentrierten Glyzerins in den Mastdarm, wahrscheinlich infolge der wasserentziehenden Wirkung, peristaltische Bewegungen des Dickdarms auslöst, die zu einer Stuhlentleerung führen.

In mehreren Pharmakopöen findet sich eine Glyzerinsalbe (Unguentum Glycerini), die im wesentlichen aus Glyzerin und Weizenstärke besteht, aber nicht in allen Pharmakopöen in gleicher Zusammensetzung. Das Deutsche Arzneibuch gibt dafür folgende Vorschrift: Man mischt 10 Tle. Weizenstärke mit 100 Tln. Glyzerin von 1,23 spez. Gewicht und 15 Tln. Wasser. Dann setzt man eine Anreibung von 2 Tln. Tragantpulver und 5 Tln. Spiritus (90 Vol.-%) hinzu und erhitzt im Wasserbade, bis eine gleichförmige Gallerte entstanden ist. Die Glyzerinsalbe bildet eine durchsichtige Masse von der Konsistenz der Fette und ist ein zuverlässiges Mittel bei aufgesprungener Haut.

Bei jedem Glyzerin, das medizinischen Zwecken dient, ist selbstverständlich darauf zu achten, daß es den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches entspricht.

## Glyzerin in der Seifenfabrikation.

Bei den Schmierseifen, Leimseifen und den auf direktem Wege gesottenen Eschweger Seifen bleibt, wie wir gesehen haben, wenn sie aus Neutralfetten hergestellt werden, das in den Fetten enthaltene Glyzerin in den Seifen. Es wurde schon oft die Frage aufgeworfen, ob dieses Glyzerin von irgend welchem Einfluß auf die Seifen ist. Da hat sich ergeben, daß bei Anwesenheit von Glyzerin die Stabilität der fettsauren Salze gegen Kürzungsmittel größer ist als in glyzerinfreier Lösung. Die Konzentration der Lösungsmittel darf also nicht schematisch bei Verseifung von Fettsäuren gleichhoch genommen werden wie bei der Verseifung von Neutralfetten. In der Regel sind bei der Verarbeitung von Fettsäuren geringere Konzentrationen des Kürzungsmittels erforderlich, als bei der Verarbeitung von Neutralfetten[1]).

Versuche von G. Lutz[2]) und F. Merklen[3]) haben gezeigt, daß die Anwesenheit von Glyzerin die Widerstandsfähigkeit fettsaurer Salze gegen das Aussalzen erhöht. So fand z. B. Merklen, daß die Grenzlauge einer Oleinseife, wenn man ihr Glyzerin zusetzt, von 10° Bé auf 12° Bé steigt. Hieraus folgt, daß eine Leimseife aus Neutralfett höhere Salzzusätze ohne Störung des Verbandes verträgt als eine aus Fettsäuren gesottene. Dies spielt besonders bei höher gefüllten Seifen eine Rolle, bei denen es erwünscht ist, zur Härtung möglichst hohe Zusätze von Salz machen zu können. Ferner sind viele Seifensieder der Ansicht, daß die Transparenz der Seifen durch die Gegenwart von Glyzerin erhöht wird und daß sie wie die Schmierseifen ein feurigeres Ansehen erhalten.

In die Toiletteseifenfabrikation hat das Glyzerin sehr bald, nachdem man angefangen hatte, es technisch darzustellen, Eingang gefunden, ursprünglich jedenfalls, weil man seinen wohltätigen Einfluß auf die Haut erkannt hatte und diesen auch auf die damit hergestellte Glyzerinseife übertragen wollte. Die ersten in den Handel gebrachten Seifen mit Glyzeringehalt zeigten nichts von der Transparenz der heute üblichen transparenten Glyzerinseifen. Erst später haben die Seifenfabrikanten bei Verwendung von Glyzerin zu Toiletteseifen weniger an dessen günstige Wirkung auf die Haut gedacht als daran, mit dessen Hilfe transparente Seifen zu erzeugen.

Die Fabrikation von Transparentseifen ist sehr alt. Bereits in einem 1833 erschienenen Buche über Seifenfabrikation wird ihre Herstellung ausführlich beschrieben. Man bediente sich dazu ursprünglich des Alkohols, der ja die Seife unzersetzt löst. Stark ausgetrocknete Kernseife wurde in möglichst kleine Späne gehobelt und mit dem gleichen Gewichtsteile hochprozentigen Spiritus im Dampfbade gelöst. Nach vollständiger Lösung der Seife wurde ein Teil des Alkohols verdunstet, und zwar wurde so lange destilliert, bis

---

[1]) Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 3.
[2]) Seifens.-Ztg. 1906, S. 415.
[3]) F. Merklen, Die Kernseife, Halle 1907, S. 95.

ein an einem Glasstabe herausgenommener Tropfen schnell zu einer harten Masse erstarrte, die aber ihre Transparenz nicht verloren haben durfte. In diesem Zustande ließ man die Seife erstarren, nachdem die zur Parfümierung erforderlichen ätherischen Öle zugesetzt waren. — Besondere Vorzüge besitzen die auf diese Weise erzeugten „Kristallseifen“, abgesehen von ihrem schönen Aussehen, nicht. Sie sind sehr hart, lösen sich schwer und schäumen schlecht.

Da der Spiritus die Seifen außerordentlich verteuerte, so war es natürlich, daß man sich bemühte, seinen Verbrauch nach Möglichkeit einzuschränken, ja ihn ganz zu umgehen. Als Mittel, auf billigerem Wege Transparentseifen herzustellen, bedient man sich jetzt der Rizinusölseifen, die an und für sich schon stark durchscheinend sind, in Verbindung mit Glyzerin und Zucker oder einem dieser beiden Stoffe. Da das Rizinusöl für sich allein schmierige und konsistenzlose Seifen ergibt, die obendrein nicht schäumen, so bedarf es noch des Zusatzes anderer, feste Seifen ergebender Fette, um Seifen zu erhalten, die allen an sie zu stellenden Anforderungen genügen, und da haben sich in der Praxis Zusammenstellungen aus Talg und Kokosöl mit Zusätzen von Rizinusöl am geeignetsten erwiesen. Die besseren Sorten pflegt man aber, um eine größere Transparenz zu erzielen, nicht ganz ohne Spiritus herzustellen. Da Rizinusöl, wie schon gesagt, schlecht schäumende Seifen gibt und die Rizinusseifen außerdem leicht ranzig werden, so sucht man seinen Zusatz möglichst einzuschränken, natürlich nur so weit, daß die Transparenz der Seife nicht darunter leidet. Selbstverständlich werden die Seifen um so reiner und klarer ausfallen, je heller und reiner die dazu verwendeten Fette und Alkalien waren. Die Fette sind deshalb vor ihrer Verarbeitung auf Salzwasser zu klären und die Laugen, wenn nötig, durch Glaswolle zu filtrieren. Wenn man ferner Wert auf möglichst hellgelbe Farbe der Transparentseifen legt, so darf man zu ihrer Parfümierung keine Riechstoffe verwenden, die durch das Alkali braun gefärbt werden oder schon von Natur dunkel gefärbt sind.

Eine sehr schöne Kristall-Glyzerinseife gibt die folgende Vorschrift: 50 kg noch flüssige Kerngrundseife werden in 25 kg Spiritus von 96 % aufgelöst. Die Lösung wird mit 12 kg reinem Glyzerin von 24° Bé versetzt und dann mit 5 g Sultangelb gefärbt. Der Kessel muß beim Auflösen der Seife, um das Verdunsten des Spiritus möglichst zu beschränken, gut bedeckt gehalten werden.

Eine Transparentseife besserer Qualität erhält man aus folgendem Ansatz:

30 kg bester Rindertalg,
30 „ Kokosöl (Ceylon),
30 „ Natronlauge von 38 bis 39° Bé,
12 „ Glyzerin von 28° Bé und
30 „ Sprit von 92 bis 96 %.

Die zu verwendenden Fette, besonders der Rindertalg, müssen frisch sein, und letzterer darf weder alt riechen, noch Bratengeruch zeigen. Auch muß die Lauge aus hochgrädigem Ätznatron hergestellt und klar abgesetzt sein, da kohlensäurehaltige und trübe Laugen Veranlassung zu trüben Stellen und Wolkenbildung in der Seife geben. Das Glyzerin muß kalkfrei sein.

Die Fette werden geschmolzen, mit dem Glyzerin in den Rührkessel eingewogen und auf ca. 38° C im Wasserbade erwärmt. Nun gießt man unter fortwährendem Rühren langsam die abgewogene Lauge hinzu und läßt, wenn alles zu einer gleichmäßigen Masse sich vereinigt hat, diese bei gedecktem Kessel ruhig stehen und sich erhitzen, wodurch die Verseifung eintritt, was sich durch das vollständige Klarwerden des Kesselinhalts bemerkbar macht. Nun gießt man den gesamten Sprit hinzu und läßt alles nochmals durch das heiße Wasser erhitzen, indem man ab und zu durchrührt. Wenn keine ungelöste Seife sich mehr zeigt, dann muß unter der Schaumdecke eine tiefdunkle, klare, beinahe wasserflüssige Masse sich befinden, die im Probeglase leicht zu einer transparenten, festen Seife erstarrt und, an die Zunge gehalten, leicht bemerkbare schwache Alkalinität zeigt. In diesem Zustand kann die Seife parfümiert und bei zirka 90° C in die eiserne Form gebracht werden, damit sie schnell erstarrt. Man kann der größeren Kürze wegen die Fette auch heißer machen, z. B. auf zirka 60° C, ehe man die Lauge zugibt; ebenso kann man die Lauge, mit dem Sprit gemischt, zugießen. Es findet dann eine sofortige Verseifung statt; aber die Seife steigt dabei auch leicht über.

Das Einwiegen der Fette und Laugen muß sehr sorgfältig geschehen; denn hierbei begangene Fehler lassen sich nur schwer redressieren, wenn man nicht weiß, wieviel man evtl. von dem einen oder andern zu viel oder zu wenig gewogen hat.

Wenn sich auf der dunklen Seife einmal eine ungelöste Kernschicht anstatt des vorschriftsmäßigen leichten weißen Schaumes befinden sollte, so wäre das ein Zeichen, daß Alkohol fehlt, was durch Verwiegen oder starkes Verdampfen eintreten könnte. In diesem Falle kann man sich durch Nachgeben von Alkohol leicht helfen. Die hier angegebenen Regeln gelten für alle alkoholhaltigen Seifen, weshalb ihre Wiederholung bei den einzelnen Vorschsiften unterbleiben kann. Zu bemerken wäre nur noch, daß das zur Verwendung kommende Rizinusöl erster Pressung und so frisch wie möglich sein soll.

Eine Transparentseife von besonders guter Qualität gibt der folgende Ansatz:

30 kg bester frischer Rindertalg,
50 „ weißes, frisches Kokosöl und
40 „ Rizinusöl erster Pressung.

In vorstehender Zusammenstellung sei die Verwendung ganz besonders frischer und reiner Rohmaterialien ausdrücklich betont,

mit Rücksicht darauf, daß älteres evtl. größere Mengen freier Fettsäure enthaltendes Rohmaterial von nachteiligem Einfluß auf die Farbe der Seife ist. Sie erscheint dann mehr oder weniger dunkel, um so mehr, als gerade die transparenten Seifen ihre Eigenfarben vorzugsweise stark zum Ausdruck bringen.

Vorstehende Fettmengen werden zunächst eingeschmolzen, durchgeseiht und mit 60 kg 38grädiger Natronlauge auf kaltem Wege zusammengerührt. Wenn die Mischnng in gleicher Weise wie eine kaltgerührte Seife die Merkmale des Fertigseins aufweist, hängt man den Rührkessel in ein Wasserbad. Voraussetzung ist natürlich das Vorhandensein einer solchen Einrichtung. Man bedeckt nun den Rührkessel mit einem dazu passenden Deckel und deckt evtl. noch einige Säcke darüber.

Man heizt hierauf das Wasserbad an. Wenn man mit Dampf arbeitet, eignet sich hierzu sehr gut eine indirekte Dampfröhrenheizung.

Nach ca. $^1/_2$ stündigem Anheizen des Wasserbades wird Selbsterhitzung der Seife im Rührkessel eingetreten sein, und eine recht durchscheinende, dicke, kernseifenartige Masse muß sich im Kessel befinden. Man rührt nun mit einem Rührholz zunächst alles recht kräftig und gründlich durcheinander. Hierauf gibt man 40 kg einer Lösung zu, die man sich durch Verstärkung einer 8grädigen Kochsalzlösung mit hochprozentiger Pottasche auf $18^0$ Bé herstellt. Man rührt wieder gut durch und heizt nochmals an. Es wird sich jetzt eine schon ziemlich flüssige Seife ergeben.

Zum Schluß gibt man noch 25 kg gutes, kalkfreies Glyzerin hinzu, worauf die Seife vollständig klarflüssig wird, ähnlich einer mit Verwendung von Alkohol hergestellten; ohne kleine Korrekturen wird es jedoch selten abgehen.

Merkzeichen für eine gute Beschaffenheit der Seife sind: Zunächst muß ein kleiner, an der Zunge deutlich bemerkbarer Alkaliüberschuß vorhanden sein. Ohne einen solchen werden Transparentseifen mit oder ohne Alkohol nie feurig klar sein, sondern mehr oder weniger trüb ausfallen. Auf der Oberfläche der fertigen Seife darf sich wohl ein ziemlich kompakter Schaum, aber kein ungelöster Kern aussetzen. Wäre letzteres der Fall, so müßte man, falls der schon erwähnte geringe Alkaliüberschuß vorhanden wäre, durch Zugabe der vorerwähnten Lösung in kleinen Mengen den Kern auflösen.

Auf Glas gelegte Proben der Seife sollen möglichst flach aufliegen; sie sollen zwar beim Auflegen sehr transparent erscheinen, dürfen aber nach dem Erkalten immerhin eine geringe Trübung aufweisen. Sie unterscheiden sich hierin von den alkoholischen Seifen, die beim Auflegen klar erscheinen und nach dem Erkalten ebenso bleiben sollen. Vor allen Dingen soll aber die Seife vom Rührholz möglichst kurz abtropfen und auf dem Glase nach dem Erkalten einen guten Druck zeigen. Das ist von wesentlichem Einfluß auf die spätere Transparenz. Sollte diese Kürze und genügend fester Druck nicht vorhanden sein, so härtet man die Seife mit 1 bis 2 kg

24grädiger Kochsalzlösung. Hat die Seife alle diese angeführten Merkmale, so parfümiert man sie und seiht sie durch ein Tuch in eine eiserne Form. Möglichst schnelles Erkalten ist vorteilhaft. Zu bemerken ist noch, daß die zur Verwendung kommende Lösung stets in größeren Mengen gut bedeckt vorrätig gehalten werden muß, damit sie sich klären und evtl. Schmutzteile absetzen kann. Auch von der fertigen Seife sollte man, je nach Bedarf, mehrere Blöcke vorrätig halten, da sie sich im Block um so mehr klärt, je länger sie lagern kann. Man schneidet die Blöcke in Riegel und setzt diese in Stößen zum Trocknen auf. Sie repräsentieren ein vorzügliches Produkt und sind beim Verwaschen mild und angenehm, da bei zunehmendem Alter der ursprüngliche, nur geringe Alkaliüberschuß verschwindet.

Die Transparentseifen werden also jetzt teils mit Sprit, teils ohne Sprit, teils mit Glyzerin, teils mit Zuckerlösung hergestellt und gewöhnlich als „Glyzerinseifen" bezeichnet, auch wenn sie weiter kein Glyzerin enthalten als das, welches in den verarbeiteten Fetten enthalten war. Die ganz ohne Sprit gefertigten Transparentseifen pflegen sehr sodahaltig zu sein und deshalb sehr zu Beschlag zu neigen.

Das Glyzerin hat vor dem Zuckerwasser die Eigenschaft voraus, daß es die damit versetzte Seife wesentlich vor dem Eintrocknen schützt, auch sichert die Anwesenheit größerer Mengen Glyzerin die Seife vor dem Ranzigwerden, einem Übelstand, dem, wie schon erwähnt, Seifen, die Rizinusöl enthalten, leicht unterliegen; andererseits äußert es aber auch in der Seife seine hygroskopischen Eigenschaften und verursacht bei nur einigermaßen feuchtem Lager ein leichtes Schwitzen.

Die Zuckerlösungen werden am zweckmäßigsten durch Auflösen von 1 Tl. Hutzucker in 1 Tl. kochendem Wasser hergestellt; doch wendet man jetzt auch vielfach bei billigen Seifen, um eine größere Ausbeute zu erzielen, auf 1 Tl. Zucker 2 bis 3 Tle. Wasser an.

Für die Glyzerinseifen aller Art benützt man meist Ia raffiniertes Glyzerin von 24 bis 28° Bé, das möglichst kalkfrei sein soll. Zum Parfümieren rechnet man auf 100 kg Seife 600 bis 800 g ätherische Öle. Die Differenz zwischen 600 und 800 g beruht darauf, daß nicht alle ätherischen Öle gleich ausgiebig sind.

Über den Wert des Glyzerins in den Toiletteseifen sind die Ansichten stets auseinander gegangen. Während die einen, namentlich die Toiletteseifensieder, die gute Wirkung des Glyzerins auf die Haut hervorheben, wird von anderer Seite dem entgegengehalten, daß es viel zu schnell fortgewaschen wird, als daß es zur Geltung kommen könnte. So sagt Hirzel[1]) in seiner bekannten „Toiletten-Chemie": „Es (das Glyzerin) ist ganz neutral und unschädlich und besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die Haut weich und geschmeidig zu erhalten und derselben ein zartes Aussehen zu verleihen. Dieser

[1]) Hirzel, Die Toiletten-Chemie, 4. Aufl., S. 408, Leipzig 1892.

Eigenschaft verdankt es seine vielfache Anwendung zu sogenannten Schönheitsmitteln und als Zusatz zu Toiletteseifen; doch kommt in den Seifen seine Wirkung nicht zur Geltung, da es mit der Seife zu rasch wieder abgewaschen wird. Wir halten daher die Glyzerinseifen, abgesehen von dem Schwindel, der damit getrieben wird, für völlig nutzlos und warnen eindringlich vor jenen Erzeugnissen, welche im allgemeinen als ,Glyzerinseifen' verkauft werden." — Dagegen bezeichnete Scherzer, der Führer der österreichischen ostasiatischen Expedition, in einem Briefe an Sarg die Erfahrungen, welche die Mitglieder der Expedition durch den Gebrauch von Glyzerin oder Glyzerinseifen als Palliativ gegen tropische Hautentzündungen erzielten, als wahrhaft erstaunlich.

Hier sei auf einen Umstand hingewiesen: Vor Einführung der pilierten Seifen kannte man in Deutschland an Toiletteseifen fast nur kalt gerührte Kokosseifen, die zum Teil sehr scharf waren. Daß bei diesen Seifen die überschüssige Lauge nicht so zur Wirkung kam, sie sich milder verhielten, nachdem ihnen Glyzerin eingekrückt war, ist selbstverständlich, ebenso wie später die Kokosseifen auf kaltem Wege, die mit Lanolin oder Adeps Lanae überfettet waren, wesentlich günstiger auf die Haut wirkten als die Seifen ohne solche Zusätze.

Die pilierten Seifen wurden in Deutschland bekanntlich zuerst von C. G. Kaemmerer in Dessau hergestellt, dessen Sohn Eduard, von dem auch die unglückliche Bezeichnung „Fettseifen" für pilierte Seifen herrührt, die Fabrikation in Paris kennen gelernt hatte. Die Einführung dieser Fabrikation erfolgte in der zweiten Hälfte der 50er Jahre. Bis zur allgemeinen Herstellung und Verwendung von pilierten Seifen ist aber eine geraume Zeit verstrichen, und so finden wir noch in der zweiten Hälfte der 60er Jahre, daß die Glyzerinseifen, obwohl sie meist auch nur Kokosseifen auf kaltem Wege waren, denen Glyzerin eingerührt war, sich großer Beliebtheit erfreuten und vielfach angefertigt wurden.

Wenn sich Hirzel mit aller Schärfe gegen die sog. „Glyzerinseifen" wendet, d. h. gegen die Seifen, die kein Glyzerin weiter enthalten als das, welches in den verarbeiteten Fetten enthalten war, vielmehr lediglich mit Hilfe von Zuckersirup hergestellte Transparenzseifen sind, so stimmen wir ihm vollständig bei, und wir möchten es lebhaft begrüßen, wenn diese Seifen nicht wieder ihre Auferstehung feiern würden. Wir können den Zucker als Nahrungsmittel besser gebrauchen, als daß wir ihn mit Seife uns ins Gesicht und auf die Hände schmieren!

Vielfach findet verdünntes Glyzerin in den Toiletteseifenfabriken Verwendung, um das Kleben der Seifenstücke beim Pressen zu verhüten, namentlich beim Pressen von pilierten Seifen, und zwar in einer Verdünnung 1 : 6. Zum Pressen von gewöhnlichen Seifen nimmt man Salzwasser von 12 bis 15$^0$ Bé; für gute Toiletteseifen empfiehlt es sich, dem Salzwasser $^1/_3$ Glyzerin zuzusetzen. Reines Glyzerin zu verwenden, ist weniger empfehlenswert, da es

wegen seiner Fähigkeit, Wasser anzuziehen, die Stücke längere Zeit feucht hält.

In den letzten Jahren vor dem Kriege waren auch flüssige Glyzerinseifen sehr in Aufnahme gekommen. Es waren meist Lösungen von Kaliseifen in Glyzerin. Häufig fehlte auch hierbei die Zuckerlösung nicht. Meist wurde, um die Seife vollkommen klar zu bekommen, etwas Alkohol mit zugesetzt. — Neu ist die Herstellung von flüssigen Glyzerinseifen nicht; bereits in den 60er Jahren finden sich dafür Vorschriften.

Die nachfolgende Vorschrift gibt eine Seife, die von klarer, hellbrauner Farbe und honigartig dickflüssig ist. Wegen ihres hohen Glyzeringehalts schäumt sie nur mäßig, entfernt aber trotzdem die Unreinigkeit überraschend leicht. Die Waschkraft wird auch beim Waschen mit hartem Brunnenwasser wenig vermindert, ein Vorzug, den die weichen Kaliseifen vor den harten Natronseifen voraus haben. Die Vorschrift lautet:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 500 g | Olein, | | Parfüm: |
| 1500 „ | Glyzerin von $28^0$ Bé, kalkfrei, | 25 g | Bergamottöl, |
| 200 „ | Kalilauge von $38^0$ Bé, | 15 „ | Petitgrainöl, |
| 30 „ | kohlensaures Kali (Pottasche), in | 5 „ | Zimtöl, |
| | | 5 „ | Nelkenöl, |
| 50 „ | heißem Wasser gelöst. | 150 „ | Spiritus von $96\,^0/_0$, worin die ätherischen Öle gelöst werden. |

In einer Porzellanabdampfschale oder flachem Emaillegeschirr auf dem Wasserbade wird das Olein erwärmt, dann das Glyzerin dazu gerührt und das Gemenge auf $60^0$ C erhitzt. Hierauf läßt man die bereitstehende Kalilauge, die zuvor mit 50 g destilliertem Wasser verdünnt wurde, zufließen, wonach sofort die Verseifung eintritt. Die ziemlich dickflüssige Seifenmasse läßt man erkalten, rührt sodann die angegebenen 80 g Pottaschelösung ein und überläßt das Ganze 2 bis 3 Tage, gut zugedeckt, der Ruhe. Nach dieser Zeit füllt man die nun ziemlich klare Seife unter Zurücklassung eines etwaigen Bodensatzes in eine Glasflasche, gibt das im Sprit gelöste Parfüm hinzu, schüttelt tüchtig um und läßt einige Tage ruhig stehen. Schließlich wird die Seife mittels Glastrichter durch Papier filtriert und zum Verkauf in Flaschen gefüllt. Da das Filtrieren sehr langsam vor sich geht, ist darauf zu achten, daß der Glastrichter recht gut zugedeckt wird, damit das Parfüm sich nicht verflüchtigen kann.

(Um eine beim Zurühren der Kalilauge zum Olein unvermeidliche Klumpenbildung zu umgehen, dürfte es sich empfehlen, in einem zweiten Behälter die Kalilauge nebst der Pottaschelösung zu erhitzen und in diese das Olein einzubringen.)

## Glyzerin in der Kosmetik.

Daß das Glyzerin für die Kosmetik von großem Wert, ja geradezu unentbehrlich ist, darin sind wohl alle einig. Seine Misch-

barkeit mit Alkohol und Wasser, seine Geruchlosigkeit und leichte Parfümierbarkeit, seine dickliche, ölartige Beschaffenheit, sowie die Eigenschaft, sich mit Fetten und Ölen leicht zu Salben zu vereinigen, machen es zur Anfertigung kosmetischer Mittel außerordentlich geeignet. Man unterscheidet die glyzerinhaltigen Kosmetika als Toiletteglyzerine, Glyzerincremen und Glyzeringelees.

Die Toiletteglyzerine sind parfümierte Glyzerine. Mit Vorliebe verwendet man Mischungen von Glyzerin mit Rosenwasser, Orangenblütenwasser oder Jasminwasser. Paschkis empfiehlt nach dem Reinigen der Hände eine Mischung von 50 g Glyzerin mit 25 g Orangenblütenwasser. Parfümiert man stärkere Glyzerine, so ist das zu beachten, was bei Verwendung von Glyzerin zu medizischen Zwecken gesagt ist, daß solche stärkere Glyzerinlösungen durch Wasserentziehung die Haut reizen und daher, namentlich bei empfindlicher Haut, nur verdünnt benützt werden dürfen.

Eine Vorschrift für Toiletteglyzerin ist[1]):

1000 g Glyzerin,
500 „ Orangenblütenwasser,
2 „ Neroliöl, künstlich.

Ein vorzügliches Toilettemittel ist die Zusammenstellung „Glyzerin und Borax“, in welcher der Borax reinigend und desnfizierend wirkt. Eine Vorschrift ist z. B.:

2000 g Glyzerin von 1,23 spez. Gew.,
140 „ Borax, parfümiert mit
4 „ künstlichem Rosenöl.

Bei der Gelegenheit sei noch einmal[2]) auf eine Reaktion hingewiesen, die den meisten Parfümeuren unbekannt zu sein scheint. Früher nahm man an, daß bei der Einwirkung von Glyzerin auf Borax beide sich in der Weise verbinden, daß ersteres einen Teil des Alkali sättigt und dafür Borsäure frei wird. Neuere Untersuchungen haben dagegen festgestellt, daß sich das Glyzerin mit der Borsäure zu einer komplexen Glyzerinborsäure verbindet, die eine erheblich stärkere Säure als die Borsäure ist und sich im Gegensatz zu letzterer mit Phenolphthalein als Indikator titrieren läßt. Nach Ad. Grün enthält die Glyzerinborsäure 2 Moleküle Glyzerin auf 1 Molekül Borsäure.

Die Nichtbeachtung der Reaktion kann unliebsame Folgen haben. So erzählt das Americ. Journ. of Pharm.[3]), daß eine Mischung von Tinctura Rhei aquosa mit Glyzerin das Glas zertrümmerte, weil die durch die Einwirkung des Glyzerins auf den in der Tinktur enthaltenen Borax entstandene Glyzerinborsäure die Kohlensäure des Kaliumkarbonats aus der Rhabarbertinktur freimachte.

Die Glyzerincremen werden meist mit Hilfe von Oliven- oder Mandelöl und mit einem Zusatz von Kaliseife hergestellt. Bisweilen wird auch etwas Walrat zugesetzt, um festere Fabrikate zu erhalten.

---

[1]) H. Mann, Die moderne Parfümerie, Augsburg 1909, S. 302.
[2]) Vgl. S. 31. [3]) Seifenfabrikant 1895, S. 885.

Eine Vorschrift lautet[1]):

1500 g Seifencreme,
1700 „ Glyzerin,
2000 „ Mandelöl, fettes,
60 g Terpinéol,
10 „ Aubépine,
2 „ Jonon, 100proz.

Creme und Glyzerin werden tüchtig durcheinander gearbeitet und dann das Mandelöl zugefügt, bis alles eine gleichmäßige Masse bildet. — Die Seifencreme wird aus 8,0 kg Schweineschmalz, 1,5 kg Cochin-Kokosöl und 7,3 kg Kalilauge von $36^0$ Bé hergestellt.

Für eine Glyzerin- und Kampfercreme gibt die „moderne Parfümerie“ die folgende Vorschrift[2]):

750 g Borax,
300 „ Rosenwasser,
150 „ Kampferöl,
2500 „ Glyzerin,
10 g Portugalöl,
10 „ Neroliöl,
5 „ Terpinéol.

Der Borax wird in Rosenwasser gelöst und das Kampferöl der Lösung eingerührt, wodurch eine Emulsion entsteht. Dem Glyzerin setzt man die Riechstoffe zu und gibt dies in die Emulsion, wonach man gut durcharbeitet und dann auf Flaschen füllt.

Besonders gegen aufgesprungene Hände verwendet man den Glyzerinbalsam[3]):

500 g Bienenwachs,
500 „ Walrat,
1500 „ Glyzerin,
3000 „ Mandelöl,
15 g Orgéöl[4]),
5 „ Rosenöl,
10 „ Geraniumöl.

Wachs und Walrat werden zusammengeschmolzen und der geschmolzenen Masse die übrigen Bestandteile eingerührt.

Auch in Verbindung mit Lanolin wird das Glyzerin öfter verwendet. Eine Vorschrift für eine Glyzerin-Lanolin-Toilettecreme lautet[5]):

1000 g Glyzerin,
500 „ Lanolin,
500 „ Orangenblütenwasser,
9 g Irolène[6]),
1 „ Aubépine,

werden im Wasserbad gelinde erwärmt und dann tüchtig durcheinander gearbeitet.

Die Glyzeringelees sind gewöhnlich mit Glyzerin versetzte Pflanzenschleime. Zur Herstellung der Schleime dienen besonders Irisch Moos, Leinsamen, Quittenkerne, Carragheenmoos, Agar-Agar und Stärke. Dem Schleim setzt man, um ihn haltbarer zu machen, ein wenig Salizylsäure zu. Am meisten wird Quittenschleim ver-

---

1) H. Mann, Die moderne Parfümerie, S. 303.
2) ib. S. 303. 3) ib. S. 304.
4) Orgéol ist ein künstlicher Riechstoff mit Rosengeruch von Haarmann & Reimer in Holzminden. 5) H. Mann, S. 304.
6) Irolène ist ein künstlicher Riechstoff mit Orangeblütenduft der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation.

wendet. Von den aufgeführten Stoffen besitzt er so ziemlich die größte erweichende Eigenschaft, auch klebt er nicht und ist mit Alkohol gut mischbar.

H. Mann gibt folgende Vorschrift für Glyzeringelee[1]):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2300 g | Quittenschleim, | 25 g | Bergamottöl, |
| 1200 „ | Glyzerin, | 20 „ | Aubépine, |
| 60 „ | Stärke, | 15 „ | Terpinéol, |
| 5 „ | Salizylsäure, | 2 „ | Vanillin. |
| 1000 „ | Weinsprit, | | |

Das Glyzerin wird ferner verwendet bei der Bereitung fettloser Hautcremen, sowie von Toiletteessigen, Zahn- und Mundwässern, Zahnpasten und Zahncremen, Haar- und Kopfwaschwässern, Shampooing Water, Haarcremen, Bartwichse, Haarkräusel- und Lockenwasser, Haarfärbemitteln, Enthaarungsmitteln, Schönheitswässern und Schminken.

Die sogen. fettlosen Hautcremen sind im wesentlichen Cremen, bei denen das Fett durch Stearin ersetzt ist, welches mit einem Alkali verseift wurde. Sie sollen sich vollständig in die Haut einreiben lassen und dann nicht mehr sichtbar sein. Häufig setzt man ihnen noch Stoffe zu, welche die Haut noch weißer erscheinen lassen, wie Zinkweiß, Wismutnitrat usw. Eine Vorschrift zu einer fettlosen Creme nach H. Mann[2]) ist:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1600 g | Rosenwasser, | 18 g | Pottasche, gereinigt, |
| 850 „ | Glyzerin, | 15 „ | Rose Heiks[3]), |
| 180 „ | Stearin, | 1 „ | Vanillin. |

Glyzerin und Rosenwasser werden zum Kochen gebracht, während man in einem andern Gefäß das Stearin schmilzt. Dann gibt man zu dem kochenden Glyzerinwasser die Pottasche und läßt alles sich recht gut lösen. Es ist zweckmäßig, die Lösung durch ein Tuch zu seihen, damit alle Verunreinigungen entfernt werden. Man läßt dann nochmals aufwallen und gibt das geschmolzene Stearin in dünnem Strahl unter kräftigem Umrühren zu der Lösung. Es erfolgt nun die Verseifung. Sie ist beendet, wenn die Masse nicht mehr steigt. Es empfiehlt sich, ein größeres Gefäß oder einen Kessel zu verwenden, da die Masse ziemlich hoch kommt und in einem kleinen Behälter zu leicht übersteigt. Andernfalls muß man sehr aufpassen, daß dies nicht geschehe, da sonst leicht nicht vollständige Verseifung stattfindet, die sich durch kleine Körnchen in der Creme bemerkbar macht. Diese Knötchen lassen sich auf der Haut nicht verreiben und sind sehr störend.

Die fertige Creme stellt eine weiche Seife dar und wird, nachdem sie erkaltet ist, nochmals gut durchgearbeitet, damit sie schön glatt und gleichmäßig ist. Dann wird sie wieder parfümiert. Will

---

[1]) Die moderne Parfümerie, S. 305. [2]) ib. S. 316.

[3]) Rose Heiks ist ein künstlicher Riechstoff mit Rosenduft von Heine & Co. in Leipzig.

man noch ein übriges tun, so setzt man nach der Zugabe des Stearins noch etwas Alkohol zu der heißen Lösung. Dadurch wird der Verband ein noch innigerer; es muß aber beachtet werden, da bei der Zugabe des Alkohols die Masse stark aufbraust und schnell zu steigen beginnt.

Will man die Creme rosa färben, so ist es zweckmäßig, den Farbstoff vor dem Stearin in die Lösung zu geben. Als Farbstoff verwendet man am besten Karmin.

Die Creme kann noch Zusätze erhalten, wie oben angegeben; die Masse gilt aber als Grundlage, aus der alle andern Sorten hergestellt werden können.

Alles zur Herstellung kosmetischer Mittel dienende Glyzerin soll vollkommen farbloses und geruchloses destilliertes sein. Wenn von den Parfümeuren immer wieder vorgeschrieben wird „doppelt destilliert, chemisch rein“, so ist das übertrieben. Wenn das Glyzerin auf Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurem Silber eine leichte Trübung zeigt, so schadet das nichts. Die geringe Spur von Chlornatrium, die da vorhanden ist, beeinträchtigt die Brauchbarkeit des Glyzerins nicht. Sollte jedoch ein derartiges Glyzerin nicht geruchlos sein, dann allerdings empfiehlt es sich, chemisch reines zu verlangen.

## Glyzerin in der Papierfabrikation.

In der Papierfabrikation soll das Glyzerin bisweilen neben Harzseife zugesetzt werden, um das Papier geschmeidig zu machen. Sicher ist, daß das Glyzerin vielfach zum Geschmeidigmachen des Pergamentpapiers benützt wird. Hierbei kommt es vor, daß, teils durch Unverstand, teils in betrügerischer Absicht, um das Papier schwerer zu machen, der Zusatz von Glyzerin zu groß genommen wird, was sehr unangenehme Folgen haben kann, wie O. Heller[1]) berichtet.

Das mit mehr Glyzerin als erforderlich behandelte Papier nimmt Wasser aus einer frisch darin eingewickelten Seife auf und mit seiner Außenseite auch aus der Luft. Daß eine solche Packung sich bald feucht anfühlt, ist selbstverständlich, ebenso, daß ein Papier mit doppelt so viel Glyzerin ungeeignet ist. Ein untersuchtes Papier enthielt über 10 % Glyzerin, seine störende Eigenschaft war daher nicht wunderlich.

Wickelt man ein Stück frische Seife in ein glyzerinfreies Papier, so gibt dieses die aus der Seife herausgezogene Feuchtigkeit an die umgebende Luft ab. Ebenso wird es sich verhalten bei geringen Mengen Glyzerin. Diese geringen Mengen Glyzerin werden auch insofern günstig wirken, als sie das Austrocknen der Seife verlangsamen; bei einem Papier aber, daß 10 % und mehr Glyzerin enthält, machen sich die Eigenschaften des Glyzerins bemerkbar. Ein Papier mit solchem Glyzeringehalt schmeckt deutlich süß, und der

[1]) Seifenfabrikant 1898, S. 669.

Gehalt läßt sich leicht quantitativ bestimmen. Man schneidet ein großes Quantum Papier in kleine Schnitzel, wiegt hiervon genau 5 g in ein Becherglas, gießt ca. 30 g absoluten Alkohol darauf, hängt das Glas einige Zeit in ein Wasserbad, wobei mit einem Glasstab öfter umgerührt wird, und bringt dann den ganzen Inhalt des Becherglases auf ein Saugfilter. Die alkoholische Flüssigkeit wird in das darunter befindliche Kölbchen gesaugt, und die auf dem Filter zurückgebliebenen Schnitzel werden mit kleinen Mengen heißen Alkohols sorgfältig nachgewaschen. Das ganze in dem Pergamentpapier enthalten gewesene Glyzerin befindet sich in dem Alkohol. Dieser wird am Wasserbad in einem genau gewogenen Glasschälchen verdampft und danach das Glyzerin noch ca. 1 Stunde in einem Lufttrockenschrank bei ca. 105 $^0$ C getrocknet. Nach erfolgter Gewichtskonstanz wird es gewogen. — Der Alkohol zieht aus dem Papier noch andere Stoffe aus, aber in so geringer Menge, daß sie vernachlässigt werden kann.

## Glyzerin in den graphischen Künsten und Gewerben.

Vielseitige Verwendung findet das Glyzerin in den graphischen Künsten und Gewerben. Es dient bei Herstellung der sog. Kopierfarben als Lösungsmittel für die Farbstoffe. Gewisse Steindruckfarben, die das Anfeuchten des Steines entbehrlich machen sollen[1]), enthalten Glyzerin (Hygrolfarben). Manche Drucker setzen der Steindruckfarbe Glyzerin (und Petroleum) zu, wenn gewisse Papiere, die ungern Farbe annehmen, bedruckt werden sollen[2]). Das Glyzerin bildet ferner einen Hauptbestandteil der sog. Steindruck- und Chromodrucktinkturen. Diese Tinkturen haben den Zweck, beim Farbenflachdruck sowie beim Tondruck den Druckfarben zugesetzt zu werden, um das Tonen der Druckformen zu verhindern. Sie bestehen gewöhnlich aus Chlorkalzium, Wasser und Glyzerin. Man kann sich solche Tinktur am einfachsten von reinem Chlorkalzium (1 Teil) in der entsprechenden Menge Wasser unter Zusatz von etwas Kreide und Glyzerin (1 Teil) bereiten. Die meisten Vorschriften enthalten Schlemmkreide und Salzsäure, wobei immer ein Überschuß an ersterer vorhanden sein muß, um eine saure Reaktion der Tinktur zu verhindern. Derartige Vorschriften sind folgende[3]): Kalk oder Kreide wird in Salzsäure eingetragen, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und ein Überschuß an Kalk bzw. Kreide vorhanden ist. Dann wird 1 Teil der breiigen Flüssigkeit mit 30 Teilen Glyzerin und 10 Teilen Wasserglas vermischt, oder 1 kg Schlemmkreide wird mit 0,5 l Salzsäure übergossen und verrührt. Nach sechsstündiger Einwirkung wird mit Wasser verdünnt und 1 kg Glyzerin zugesetzt[4]). — Nach einer anderen Vorschrift wird eine Chromotinktur bereitet, indem man 70 Teile Bleizucker in 100 Teile Wasser löst und

---

[1]) D. R. P. Nr. 169947 u. 170983. [2]) „Freie Künste" 1892, S. 134.
[3]) Ed. Valenta, Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben, Halle a. S., S. 87. [4]) „Freie Künste" 1900, S. 189.

700 Teilen Glyzerin zusetzt[1]). — Von solchen Chromotinkturen genügen 20 bis 30 ccm auf $^1/_2$ kg Druckfarbe, um den genannten Zweck zu erreichen.

Bei Staubfarbendruck wird Glyzerin als Zusatz zu den Puderfarben verwendet, um zu verhüten, daß das Farbenpulver sich an den farbenfreien Stellen der Drucke ansetzt und sie tont. Zum gleichen Zweck verwendet man auch Farben, die mit 1 bis 2 % Hausenblase, in entsprechenden Mengen Wasser gelöst, mit 2 bis 3 % Glyzerin und 6 % Albumin (in etwas warmem Wasser gelöst) verrieben, dann getrocknet und pulverisiert werden.

Im Umdruck- und Ätzverfahren für Steindruck wird Glyzerin, mit Spiritus vermischt, nach dem Patent von G. Färber[2]) in Nürnberg, zur Abkürzung der Behandlung des durch Einstauben mit Kolophonium vorbereiteten Steines benützt.

Glyzerin wird ferner zur Herstellung von immerfeuchtem Umdruckpapier, Papier, das mit einem Kleister aus Glyzerin, Stärke, Mehl und Gelatine gestrichen wurde, verwendet. Ein solcher Kleister für immerfeuchtes Umdruckpapier besteht z. B. aus[3]): 250 g Stärke, 250 g Gelatine, 125 g Gummiarabikum, 250 bis 500 g Glyzerin und entsprechenden Mengen Wasser oder nach einem Patent von F. R. Neumann aus 250 g Weizenstärke, die mit heißem Wasser zu einem Kleister angerührt wurden, 10 g neutralem Chromgelb, 4 g Gummiarabikum und bis 500 g Glyzerin. Ein amerikanischer Kleister für feuchtes Umdruckpapier enthielt 85 g Weizenmehl, 45 g Weizenstärke, 45 g Kartoffelstärke, 15 g gelöste Gelatine und $1^1/_2$ l Wasser, mit dem die Stärke verkleistert wird, worauf zum Kleister 100 g Glyzerin gegeben werden.

An Stelle von „Ölbogen“ werden auch „Glyzerinbogen“ verwendet. Es sind das mit Glyzerin getränkte Papiere, die beim Wiederdruck benützt werden, um das Abziehen zu verhindern.

Beim Lichtdruck dient das Glyzerin zum Feuchten oder „Ätzen“ der Druckplatten. Die „Feuchtung“ wird zusammengesetzt aus:

700 ccm Glyzerin von 28° Bé,
350 „ Wasser,
50 „ Ammoniak
und 12 g Fixiernatron.

(Bei Aluminiumplatten darf man nur ein „Feuchtwasser“ aus Glyzerin und Wasser [ungefähr 1 : 1] verwenden, da Ammoniak das Metall angreift und der Druck dann unausführbar wird.) Ferner sucht man für die Reproduktion von Photographien durch Einreiben mit Glyzerin oder Glyzerinmischung Zelloidinkopien ihre Sprödigkeit zu nehmen, die sich durch Risse in der Bildschicht bemerkbar machen würde.

---

[1]) „Freie Künste“ 1900, S. 190. [2]) D. R. P. Nr. 63751.
[3]) Valenta, S. 88.

Zum Abziehen und damit Seitenverkehren der Negative verwendet man eine Gelatinelösung, die aus 450 ccm Wasser, 15 bis 20 ccm Glyzerin, 5 ccm Eisessig und 100 g Gelatine besteht. Der Zusatz von Glyzerin erfolgt, um den Negativen eine gewisse Geschmeidigkeit zu geben; ohne ihn würden die übergossenen Negative während des Trocknens leicht vom Glase abspringen oder zerplatzen, besonders bei sehr trockener Luft und höheren Wärmegraden. Zuviel Glyzerin ist der Abziehgelatine schädlich, weil solche abgezogene Häute weich und klebrig bleiben. An solchen Negativen ist jede Retusche schwer vorzunehmen, und bei feuchter Witterung kann ein Festkleben an der Druckplatte während des Kopierens eintreten.

Valenta[1]) bewirkt das Abziehen in folgender Weise: Das Negativ wird 10 Minuten in einer Lösung von 10 ccm Formalin und 200 ccm Wasser belassen und dann getrocknet. Das getrocknete Negativ wird mit 2proz. Lederkollodium[2]) übergossen, dann gut gewaschen und abgezogen. Die Haut wird hierauf in ein Bad von 50 ccm Glyzerin, 500 ccm Alkohol und 1000 ccm Wasser gebracht.

In der Photographie findet das Glyzerin ebenfalls mehrfache Verwendung, so beim sogenannten Platindruck (Platinotypie). Es bildet hier einen Bestandteil des „Entwicklers" für das Platinpapier. Ferner wird es gebraucht bei der Reproduktion von Photographien, wenn, was bisweilen vorkommt, sich Risse in der Bildschicht bemerkbar machen. Die Bilder werden dann vorsichtig mit etwas Glyzerin oder einer Mischung von gleichen Teilen Eiweiß, Wasser und Glyzerin eingerieben. Die Neue Photographische Gesellschaft in Berlin benutzt ein Glyzerinbad bei der Farbenphotographie[3]).

Kopiertinte. Zu Kopiertinte kann man jede Tinte verwenden, der man eine hygroskopische Substanz zusetzt, die ihr Eintrocknen verhindert. Meist benützt man als hygroskopische Substanzen Chlorkalzium, Zuckerarten, Dextrin und vor allem Glyzerin. Auf sehr einfache Weise kann man eine sehr gute Kopiertinte dadurch erhalten, daß man eine gewöhnliche Schreibtinte auf ungefähr $^2/_3$ ihres Volumens eindampft und dann mit Glyzerin auf das ursprüngliche Volumen auffüllt[4]).

Zur Herstellung einer guten Schreib- und Kopiertinte bereitet man nach R. Kayser[5]) eine frische Abkochung von Blauholz mit weichem Wasser, dunstet die Flüssigkeit bis auf das spezifische Gewicht 1,028 ab und versetzt 10 l dieser Blauholzabkochung mit 100 g 50proz. Essigsäure, einer heißen, wässerigen Lösung von 10 g

---

[1]) August Albert, Der Lichtdruck, 4. Aufl., S. 72, Halle a. S. 1906.

[2]) Lederkollodium besteht aus 50 Teilen Äther, 50 Teilen Alkohol, 2 Teilen Rizinusöl und 3 Teilen Kollodiumwolle.

[3]) Dr. E. Vogels Taschenbuch der Photographie, 26. Aufl., S. 298, Berlin 1911.

[4]) Fischer, Jahresber. der chem. Technol. 1881, S. 893.

[5]) Mitt. des Bayer. Gew.-Mus. 1884, S. 113.

Kaliumbichromat, 100 g kristallisierter schwefelsaurer Tonerde, 200 g Glyzerin und 100 g Kandiszucker. Nach einer Woche gießt man die klare Tinte ab. Sie fließt braunrot aus der Feder, wird in kurzer Zeit violettschwarz und besitzt ein gutes Kopiervermögen. — Zur Bereitung einer Kopiertinte, die ohne Anwendung einer Kopierpresse durch bloßes Aufstreichen eines befeuchteten Kopierpapiers auf die mit ihr hergestellte Schrift übertragbar ist, löst man nach R. Boettger[1]) 64 Teile Blauholzextrakt und 16 Teile Soda in 270 Teilen Wasser, fügt 64 Teile Glyzerin, 16 Teile Gummiarabikum und schließlich eine wässerige Lösung von 2 Teilen einfach chromsaurem Kali zu, schüttelt kräftig durch und erhält so eine Tinte, die durch bloßen Handabdruck drei Kopien gibt.

Stempelfarben. Die Stempelkissenfarben werden meist aus Teerfarbstoffen durch Lösen in Wasser und Glyzerin unter Zusatz von etwas Gummiarabikum hergestellt. Eine solche Farbe erhält man z. B., wenn man 500 g weißes Gummiarabikum in 3 l Wasser löst und dann 700 g gelbliches destilliertes Glyzerin von 30° Bé zusetzt. Auf 1000 Teile der Lösung werden ungefähr 50 g Anilinfarbstoff zugegeben. Schwarze Stampiglienfarbe wird nach S. Lehner durch Auflösen von 40 Teilen Gummiarabikum in 30 Teilen Wasser und 40 Teilen Glyzerin und Verreiben mit 100 Teilen Lampenruß hergestellt. Auch 10 Teile Tanninschwarz geben, mit 10 Teilen Wasser und 20 Teilen Glyzerin, warm im Wasserbad verrührt, eine gute derartige Stempelfarbe ab. Wenn man Berlinerblau mit gleichen Teilen dreißiggrädigen Glyzerins verrührt und dann mit der $1^1/_2$fachen Menge Glyzerin verdünnt, erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit, die zur Imprägnierung von Stempelkissen für blauen Druck dient.

Stempelmasse, die als Ersatz für Stempelkissen dienen soll, erhält man nach Reissig durch Färben von Glyzerin mit Anilinfarben bis zur Sättigung und Auflösen von 10 Teilen Leim in 30 bis 40 Teilen des gefärbten Glyzerins in der Wärme.

Für Kautschukstempel gibt Eugen Dieterich die folgende Vorschrift: Man löst die unten vorgeschriebene Menge Anilinfarbstoff und 15 g Dextrin in 15 g Wasser und fügt 70 g Glyzerin hinzu. Als Anilinfarbstoff verwendet man, je nach der gewünschten Farbe: 3 g Anilinwasserblau 1 B oder 2 g Methylviolett 3 B, 2 g Diamantfuchsin 1, 4 g Anilingrün D, 5 g Vesuvin D, 3 g Phenolschwarz, 3 g Eosin BBN.

Eine waschechte schwarze Stempelfarbe erhält man auf folgende Weise: 20 Teile Kupfersulfat und 30 Teile Anilinchlorhydrat werden, jedes für sich, fein zerrieben, dann miteinander sorgfältig gemischt, nachdem noch 10 Teile Dextrin zugesetzt waren. Die Mischung wird hierauf mit 5 Teilen Glyzerin und so viel Wasser verrieben, bis eine dicke, gleichförmige, breiartige Masse entstanden ist, die dann zum Gebrauch mit Schablone und Borstenpinsel ver-

---

[1]) Polyt. Notizbl. 1869, S. 1.

wendbar ist. Es bildet sich hierbei auf und in der Faser Anilinschwarz, das beim Kochen nicht zerstört wird[1]).

Die Schreibmaschinenfarben wurden früher wie die Stempelfarben durch Auflösen von Anilinfarben in Glyzerin hergestellt, z. B. 50 bis 100 g Farbe, 800 g Glyzerin von 28° Bé und 200 g Wasser; bei feuchter Witterung machte sich aber die Hygroskopizität des Glyzerins bemerkbar, und der Druck wurde undeutlich. Heute verwendet man meist angeriebene Farben[2]). Für Schwarz dienen Lampenruß, für bunte Farben Anilinfarblacke oder auch Mineralfarben, z. B. Berlinerblau. Der Farbstoff wird mit Vaselin oder einem dickflüssigen Mineralöle mit 5 bis 10% Zeresin mindestens zweimal durch eine Walzenreibmaschine geschickt. Dann setzt man noch etwa 10% einer Fettfarblösung zu und läßt das Gemisch nochmals durch die Maschine gehen. So erhält man z. B. eine schwarze Schreibmaschinenfarbe aus 10 Teilen Ruß, 40 Teilen Vaselin und 5 Teilen Fettfarbe (1 Teil Nigrosinbase und 2 Teile Olein).

Für Hektographenfarbe ist nach Walther Glyzerin unerläßlich. Er gibt z. B. folgende Vorschrift: 100 Teile Kristallviolett werden warm in 300 Teilen Glyzerin von 28° Bé und 190 Teilen Wasser gelöst. Dann setzt man 60 Teile Salzsäure von 20 bis 22° Bé und 50 Teile Dextrinlösung (1:1) zu. Die Salzsäure erhöht das Lösungsvermögen für den Farbstoff, während das Dextrin das zu starke Einziehen der Farbe ins Papier verhindert. Die mit einer solchen Farbe imprägnierten Bänder verlieren den größten Teil der Salzsäure, doch müssen die Typen nach jedesmaligem Gebrauch sorgfältig gereinigt werden.

## Glyzerin in der Lack- und Firnisfabrikation.

Auch in der Lack- und Firnisfabrikation hat das Glyzerin mehrfach Verwendung gefunden. Nach einem Patent von Schaal[3]) sollen Harzsäureester in Verbindung mit Glyzerin als Kopalersatz dienen. H. Rüttger[4]) benutzt das Glyzerin als Lösungsmittel für Manganoborat. — Nach Paul Lohmann[5]) dient Glyzerin in Verbindung mit Harzseife zur Fabrikation von Golddruckfirnis. Nach Filsinger[6]) bereitet man eine für diesen Zweck geeignete Harzseife in folgender Weise: Man löst in einem Kupferkessel 50 Teile Soda in 150 Teilen Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt unter Rühren allmählich 100 Teile gepulvertes Kolophonium zu, wonach man das Kochen so lange fortsetzt, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Dann läßt man erkalten und gießt die überstehende Flüssigkeit von der am Boden des Kessels befindlichen zähen, braunen Harzseife ab. Von dieser Harzseife wird zur Herstellung

---

[1]) H. Blücher, Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 10. Aufl., S. 1275, Leipzig 1918.
[2]) Chem. Ztg. 1921, S. 169. [3]) D. R. P. Nr. 75119. [4]) D. R. P. Nr. 88616.
[5]) Die Fabrikation der Lacke und Firnisse, S. 88, Berlin 1890.
[6]) Deutsche Industrie-Ztg. 1879, S. 233.

des Golddruckfirnis 1 Teil in 100 Teilen Wasser gelöst. Dann werden zur kochenden Lösung 100 Teile Leim 10 bis 20 Teile Glyzerin von 28° Bé zugegeben. Dieser Zusatz hat den Zweck, das Trocknen zu verzögern.

Ein sogenannter „Schwimmlack“, der zum Lackieren von Lichtdrucken (Glanzlichtdrucken) benutzt wird, wird nach Ad. Berold[1]) aus 25 g gebleichtem Schellack, 85 g Alkohol, 65 g Ammoniak, 125 g kochendem Wasser und 6 g Glyzerin hergestellt.

J. J. Wilhelm und F. Rohnstadt[2]) wollen zur Herstellung von billigen Farben für Zeitungsdruck Steinkohlenpech verwenden, das mit 6 bis 15% Kolophonium geschmolzen und mit 10% Paraffinöl versetzt wurde. Dieser Firnis wird mit Chlor (Salzsäure und Kaliumchlorat) behandelt, um den Teergeruch zu tilgen, und dann mit 20 bis 25% Rohglyzerin und 12 bis 18% Ruß auf der Maschine gerieben. In dem Glyzerin kann noch Nigrosin, Anilinblau oder eine ähnliche Farbe gelöst werden.

Die Bildung einer „Haut“ auf Druckfarben läßt sich zuweilen dadurch vermeiden, daß man Glyzerin auf die Farbe gießt, so daß sie an der Oberfläche davon bedeckt und von der Luft abgeschlossen ist.

## Glyzerin zur Kittbereitung.

Die Eigenschaft des Glyzerins, mit Bleioxyden den Alkoholaten entsprechende Bleiglyzerinate zu bilden, die erhärtende Massen ergeben, hat man zur Herstellung von Kitten benutzt. Ein für optische Instrumente usw. häufig benützter Kitt wird aus Bleiglätte durch Anreiben mit Glyzerin bereitet; er erhärtet nach wenigen Stunden. Nach einem deutschen Patent[3]) erhärtet ein plastischer Kitt aus 75% Bleiglätte und 25% Glykol schon in 1 bis 2 Stunden, also noch schneller als ein entsprechender Glyzerinkitt. Durch Verringerung des Glykolgehaltes läßt sich die Erhärtung noch weiter beschleunigen.

Ein Kitt, der zur Verbindung von Eisenstücken dienen soll, wird durch inniges Mischen von Glyzerin und Bleiglätte hergestellt. 500 ccm Glyzerin von 30° Bé und 0,5 kg feine, geschlämmte Bleiglätte werden zu einem gleichmäßigen Teig angerührt. Eine andere Vorschrift für solchen Kitt, der aber weniger hart wird als der vorhergehende, bestimmt, daß 0,6 l Glyzerin von 28° Bé mit 5 kg Bleiglätte gemischt werden. — Für die Kittbereitung genügt selbstverständlich Rohglyzerin.

Der bei der Glyzerindestillation verbleibende hygroskopische, dunkle, pechartige Rückstand[4]), der unter andern Polyglyzeride enthält, gibt, ähnlich wie Glyzerin, mit Bleiglätte oder Bleimennige erhärtende Kitte. Sie sind im Gegensatz zu den Glyzerinkitten nicht wasserbeständig, aber gegen Öle widerstandsfähig.

---

[1]) Valenta, S. 178. [2]) Valenta, S. 314.
[3]) D. R. P. Nr. 302852. [4]) Vgl. S. 288.

Einen säurebeständigen Kitt soll man erhalten durch Vermischen von 3 Teilen Ton mit 1 Teil flüssigem Rückstand von der Glyzerindestillation.

## Glyzerin als Fleckreinigungsmittel.

Euler empfiehlt in den „Neuen Erfahrungen und Erfindungen" das Glyzerin als ausgezeichnetes Fleckreinigungsmittel, besonders von Kaffee- und Schokoladenflecken. Man reibt die Flecke mit einem in Glyzerin getauchten Schwamm ein und wäscht mit Wasser oder Spiritus nach. Selbst zarte Farben leiden dabei nicht. Mit heißem Glyzerin gelingt es sogar zuweilen, Anilinfarbenspritzer aus gefärbten Stoffen zu entfernen.

Dr. Carl Axel Robert Samsioe in Stockholm hat sich eine Reinigungspaste aus Natronbikarbonat und Glyzerin patentieren lassen[1]), die zum Reinigen von Gegenständen aus Metall, Bein, Horn, Email usw. dienen soll, in Wasser leicht löslich ist und infolgedessen nach der Verwendung von der gereinigten Fläche leicht entfernt werden kann. Natriumbikarbonat wird mit so viel Glyzerin angerührt, daß eine Paste von gewünschter Konsistenz entsteht. Da das Bikarbonat im Glyzerin nicht löslich ist, erhält man eine Paste, die sich bequemer verwenden läßt als eine Flüssigkeit.

## Glyzerin zu Modelliermassen.

Sehr geeignet ist das Glyzerin, den Ton für Bildhauer und Modelleure geschmeidig zu erhalten. Man verknetet den Ton mit dem Glyzerin und erhält so eine Masse, die zum Modellieren sich vorzüglich eignet; der Ton bleibt plastisch, ohne zu schwinden. — Zum Verkneten des Tones nimmt man auf 100 Teile Wasser 10 Teile Glyzerin.

Zum Modellieren kleiner Gegenstände, namentlich mit feinen Konturen, wird von den Modelleuren mit Vorliebe die sogenannte „Plastina" benützt. Zu ihrer Anfertigung gibt es mehrere Vorschriften[2]): 1. 51,2 g Fettsäure oder Fett, 5,2 g Zinkoxyd, 30 g Schwefel und 13,4 g Ton; 2. 300 g Ölsäure, 43 g Zinkoxyd, 130 g Olivenöl, 60 g Wachs, 250 g Schwefel und 180 g Ton; 3. 13 g geschlämmter Ton, 7 g Wachs, 33 g Ölsäure, 5 g Zinkoxyd, 28 g Schwefelblüte und 4 g Olivenöl. Auch hier empfiehlt es sich, den Modelliermassen etwas Glyzerin zuzusetzen, um sie geschmeidig zu erhalten.

## Glyzerin in der Textilindustrie.

Außerordentlich mannigfach ist der Gebrauch von Glyzerin in den verschiedenen Zweigen der Textilindustrie, in der Spinnerei, Weberei, Färberei, Druckerei, Appretur usw. Es hat hier vielfach die Aufgabe, dem zu verarbeitenden Faden oder dem Gewebe dauernd oder für eine bestimmte Phase der Fabrikation einen hohen Grad

[1]) D. R. P. Nr. 337066. [2]) Blücher, Auskunftsbuch, S. 853.

von Glätte und Geschmeidigkeit zu erteilen, und dieses Mittel gewährt den großen Vorteil, daß es jederzeit, wenn nötig, mit Wasser ausgewaschen und beseitigt werden kann.

Die Appretur hat die Aufgabe, die fertiggestellten Gewebe, gefärbte und ungefärbte, zu „veredeln“, d. h. ihnen eine Aufmachung zu geben, die sie sowohl in ihrer äußeren Erscheinung, in ihrer Farbe, ihrem Glanz, ihrem Griff, mehr hervortreten läßt, wie auch in ihrem inneren Gefüge, ihrer Dichte, so umändert, daß sie bestimmte Gebrauchseigenschaften, einen hohen Gebrauchswert und die für den Handel geeignete Form erhalten. Die Appreturmittel zerfallen 1. in porenfüllende Kleb- oder Füll- oder Beschwerungsmittel (Stärke-, Gummi-, Dextrin-, Kleber-, Kaseinpräparate, Chlorbarium, Chlormagnesium, Ton, Kaolin usw.) und 2. in Präparate, welche die Gewebe geschmeidig machen sollen, wie Fette, Öle, Wachs, Glyzerin. Nur diese letzteren haben für uns Interesse. Man hat für diese „Schlichtepräparate“, den verschiedenen Geweben entsprechend, verschiedene Zusammenstellungen, und in ihnen spielt das Glyzerin eine bedeutende Rolle.

Hauptsächlich finden die Glyzerinschlichten bei reinen und gemischten Baumwollgeweben Verwendung. Als älteste Vorschrift für Glyzerinschlichte gilt die folgende: 0,5 Teile weißes lösliches Dextrin, 1,2 Teile Glyzerin, 0,1 Teil schwefelsaure Tonerde und 2 Teile Wasser. Nach Duchesne[1]) wurde diese Vorschrift von Mandl im Jahre 1844 gefunden; da ergibt sich aber die große Frage: woher hatte man 1844 das Glyzerin, nachdem man erst in der ersten Hälfte der 50er Jahre angefangen hat, es technisch zu gewinnen[2])? — Eine andere Vorschrift lautet: 12 Teile Glyzerin, 1 Teil schwefelsaure Tonerde, 5 Teile Dextrin und 30 Teile Wasser. — Nach C. Fincke[3]) erhält man eine besonders geeignete Schlichte durch Vermischen einer verseiften Lösung von 4 bis 5 Teilen Palmöl und 2 Teilen Ätznatron mit 30 Teilen Glyzerin und der nötigen Wassermenge. Nach dem Erkalten fügt man noch 8 Teile Weizenstärke und so viel Wasser zu, daß man 100 Teile erhält. 6 bis 8 Teile dieser Schlichte vermischt man zur Herstellung der eigentlichen Appretur mit 100 Teilen Kartoffelstärke. — Als Musselinschlichte wird empfohlen eine Lösung von 500 Teilen Dextrin und 100 Teilen Tonerdesulfat in 1300 Teilen Glyzerin und 3000 Teilen Wasser. 300 Teile dieser Mischung werden mit einer Lösung von 500 Teilen Gelatine in 3000 Teilen Wasser gemischt.

Auf eins weist die Chemische Fabrik Eisenbüttel in ihrem Zirkular hin, was wir nicht unerwähnt lassen wollen, daß die Musselinarbeiter vor Einführung des Glyzerins in feuchten Kellern arbeiten mußten, um das Austrocknen der Schlichte zu verhindern. Sie können jetzt jeden Raum benützen, da das Glyzerin dafür sorgt, daß die Schlichte nicht eintrocknet.

---

[1]) Dingl. pol. Journal **159**, S. 232.

[2]) Vielleicht ist 1844 nur ein Druckfehler und es soll 1854 heißen.

[3]) Dingl. pol. Journ. **202**, S. 272.

Zur Herstellung von Appreturmassen sollen sich nach einem deutschen Patent[1]) Polyglyzerine besser eignen als Glyzerin. Eine Baumwoll- und Leinenappretur, bestehend aus 30 Teilen Leim, 45 Teilen Wasser, 35 Teilen Stärkesäure und 15 Teilen Polyglyzerin, bleibt auch nach dreistündigem Liegen in kaltem Wasser noch auf dem Gewebe haften, während eine solche Masse, die mit gewöhnlichem Glyzerin angesetzt wird, schon nach einer Stunde völlig aufgelöst ist.

Herberger[2]) macht auf die zahlreichen nützlichen Anwendungen aufmerksam, die das Glyzerin, wie zu andern Zwecken, so auch in der Färberei und Druckerei finden kann: als Lösungszusatz für Anilinfarben, als antiseptischer und hygroskopischer Zusatz der Druckfarben; in manchen Farben verhindert es die Koagulation usw.

## Künstliche Färbung von Blättern und anderen Pflanzenteilen.

Eine eigenartige, wenig bekannte Industrie, die in Deutschland hervorragend entwickelt ist, wie in keinem andern Lande, ist die künstliche Färbung von Blättern und anderen Pflanzenteilen.

Die Schönheit der Herbstfarbe des Laubes an Baum und Strauch, die ja nur von sehr kurzer Dauer ist, hätte schon mancher gern dauernd festgehalten. Diesen Wünschen hat die Chemie Rechnung getragen und Färbungen geschaffen, die teils der Natur nachgeahmt sind, aber auch Phantasiefarben, wie sie kein Sommer und kein Herbst zeitigt. Heute ist es möglich, Kränze, Sträuße und andern Pflanzenschmuck in den verschiedensten Farbentönen von unbegrenzter Dauer herzustellen. Als Material dienen das Laub von Rot- und Weißbuchen, aber auch von anderen Wald- und Parkbäumen, ferner Gräser, Koniferenzapfen aller Art, Karden, Mohnköpfe, Bucheckern, Eicheln and andere Pflanzenteile. Das zu färbende Laub braucht nicht frisch zu sein; nur müssen die Blätter noch fest an den Zweigen haften. Zum Färben werden Anilinfarben verwendet, rot, gelb, grün, braun. Durch Eintauchen in die Farbenbäder, durch Betupfen und Bespritzen werden die schönsten Wirkungen erzielt. Anderes Laub, wie z. B. Palmwedel, werden mit dem Pinsel bemalt. Nach dem Färben werden die Pflanzenteile getrocknet. Danach sind sie starr und unansehnlich. Um sie wieder geschmeidig zu machen, kommen sie in ein Glyzerinbad oder in Lösungen von Chlorkalzium oder anderen hygroskopischen Substanzen. Nach dieser Behandlung werden sie zum Trocknen aufgehängt und behalten dauernd ihre Geschmeidigkeit.

Diese eigenartige Industrie ist nicht ohne Bedeutung. Sie führt nicht unerhebliche Mengen von allerhand tropischem Laubwerk und anderm Pflanzenmaterial ein und exportiert dafür fertig präparierte Pflanzenteile[3]).

---

[1]) D. R. P. Nr. 198211. [2]) Deutsche Färberztg. 1878, S. 65.

[3]) Diese Fabrikation wird namentlich in Sebnitz in Sachsen ausgeübt.

## Glyzerin in der Lederindustrie.

In der Lederindustrie findet das Glyzerin teils zum Konservieren der Häute, teils bei der eigentlichen Lederbereitung Verwendung, namentlich in der Weißgerberei und in der Sämischgerberei,

Bei der Weißgerberei wird die Umwandlung der Blöße in Leder durch die sogenannte „Nahrung“ bewirkt. Ihre wesentlichen Bestandteile sind Alaun, Kochsalz, Mehl, Eidotter und Wasser. Alaun und Kochsalz haben nicht den Zweck, eine gerbende Wirkung auszuüben, sondern bereiten in erster Linie die Felle oder Blößen zur Aufnahme der eigentlichen garmachenden Mittel, d. h. des Fettes des Eikörpers und der Klebstoffe des Weizenmehls vor. Um das Leder recht geschmeidig zu erhalten, wird der „Nahrung“ öfter Glyzerin zugesetzt.

Die Sämischgerberei beruht auf der Umwandlung der Blöße in Leder unter der Einwirkung von Fettstoffen (namentlich Tran), die man mechanisch in die stark geäscherten, in der Kleienbeize entkalkten Häute einwalkt. Der Tran verdrängt das Wasser aus den Hauptporen und verwandelt sich bei dem nachfolgenden Einlagern der Häute unter dem Einfluß der eintretenden Oxydationswärme in Stoffe, die beim Waschen mit Alkalien nicht mehr verseift und entfernt werden, sondern in dem Leder verbleiben. Auch bei der Bereitung dieser Art Leder, das hauptsächlich zur Fabrikation von Handschuhen und Lederbeinkleidern dient, findet zur Erhöhung der Geschmeidigkeit öfter ein Glyzerinzusatz statt.

Auch bei der Chromgerberei kommen Zusätze von Glyzerin vor. Eine Verbesserung der gewöhnlichen Chromgerberei soll das folgende Verfahren bedeuten[1]). Die Häute werden zunächst 12 bis 18 Stunden in einer Lösung gegerbt, die auf 100 l Wasser 1200 g Natriumbichromat, 280 g Alaun, 800 bis 1200 g Kochsalz, 150 g Schwefelsäure und 250 g Salzsäure enthält. Danach werden die nicht völlig getrockneten Häute auf beiden Seiten mit einer 15- bis 50 proz. Glyzerin- oder wässerigen Glukoselösung bestrichen und aufeinander gestapelt, so daß beim Erwärmen das durch Reduktion der Chromsäure entstehende Chromoxyd gleichmäßig in jeder Pore des Leders abgelagert wird. Nach einer 30 Minuten anhaltenden langsamen Dampfeinwirkung ist die Behandlung beendet. Der Glukoselösung setzt man zweckmäßig etwas Mineralsäure zu.

## Glyzerin in der Gummiwarenfabrikation.

Auch in den Gummiwarenfabriken wird viel Glyzerin gebraucht. Es dient da vor allem als Einschmiermittel für Formen (sogenannte Formlösung). In beschränktem Maße wird es bei gewissen Gummimischungen gebraucht. Ferner wird es zum Abreiben fertiger Gummiwaren verwendet und zwar in Gemeinschaft mit Graphit, um gewissen Gummiartikeln einen höhern Glanz zu verleihen. Glyzerin ist

[1]) D. R. P. Nr. 193842.

ein vorzügliches Konservierungsmittel für Kautschuk, und so eignet es sich außerordentlich, Gummiwaren zu konservieren, sie vor dem Brüchigwerden zu bewahren.

## Verwendungen des Glyzerins wegen der Kältebeständigkeit seiner Lösungen[1]).

Die Eigenschaft der wässerigen Lösungen, selbst bei hohen Kältegraden nicht zu gefrieren, macht sie geeignet, als Sperrflüssigkeit für Gasuhren zu dienen.

Gewöhnlich verwendet man das Glyzerin für Gasuhren als raffiniertes, gelbliches in Stärke von 16 bis 18° Bé. In dieser Konzentration bleibt es selbst bei einer Temperatur von — 26° C noch flüssig. Das zur Verwendung kommende Glyzerin soll möglichst rein, nicht salzhaltig sein, da sonst der Gasmesser rasch angegriffen wird, ja gänzlich unbrauchbar gemacht werden kann. Vor dem Wasser hat das Glyzerin den Vorzug, daß es reinigend auf das Gas wirkt, wenn es nicht zu unrein ist, die Metallteile der Gasuhr weniger angreift und ein Einfrieren ausgeschlossen ist.

Man wendet ferner das Glyzerin als Schmier- und Abdichtungsmittel bei Kälte- und Eismaschinen an. Das zu diesem Zweck benutzte Glyzerin braucht natürlich nicht chemisch rein zu sein; aber zu berücksichtigen ist auch hier, daß ein salzhaltiges Glyzerin die Metallteile stark angreift. Man verwendet am besten ein gelbliches destilliertes Glyzerin von ungefähr 30° Bé, 28°-Bé-Ware ist schon zu wasserhaltig.

## Glyzerin für militärische Zwecke.

In neuerer Zeit hat das Glyzerin zu artilleristischen Zwecken Verwendung gefunden, indem man es zur Füllung der Brems- und Rücklaufvorrichtung moderner Geschütze benützt.

Die Kaiserliche Werft Wilhelmshaven hatte vor dem Kriege folgende Lieferungs-Bedingungen für Glyzerin zu Artilleriezwecken: „Das Glyzerin muß klar, farblos und geruchlos, süß, neutral und ohne freie Säure sein und ein spezifisches Gewicht von 1,151 bis 1,157 bei 15° haben. Wird 1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf diese Mischung im Verlauf von einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. Mit 5 Teilen Wasser verdünnt, darf das Glyzerin weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Bariumnitrat, Ammoniumoxalat oder Kalziumchloridlösung verändert werden; durch Silbernitrat darf es höchstens opalisierend getrübt werden. 5 ccm sollen, in einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, vollständig bis auf einen dunklen Anflug, der beim stärkeren Erhitzen verschwindet, verbrennen. Wird eine Mischung aus 1 g Glyzerin und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit im Wasserbad auf 60° C erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen

---

[1]) Über das Gefrieren von Glyzerinlösungen vgl. S. 25.

Silbernitratlösung versetzt, so darf innerhalb 5 Minuten in dieser Mischung weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen. 1 ccm Glyzerin darf, mit 1 ccm Natronlauge erwärmt, sich weder färben noch Ammoniak noch einen Geruch nach leimartigen Substanzen entwickeln. 1 ccm Glyzerin darf, mit 1 ccm Schwefelsäure gelinde erwärmt, keinen unangenehmen Geruch abgeben." — Der Vorschrift entspricht „einfach destilliertes Glyzerin". Auffallend ist das vorgeschriebene niedrige spezifische Gewicht.

Im Kriege diente das Glyzerin den Feldküchen, um den Siedepunkt der Wasserbäder zu erhöhen.

## Glyzerin im chemischen Laboratorium.

In den chemischen Laboratorien wird das Glyzerin öfter benutzt zu Abdampfbädern an Stelle von Wasserbädern, die eine Temperatur über 100° C haben sollen.

## Glyzerin als Mittel gegen Kesselstein.

Nach Béla Lach[1]) wird unreines Glyzerin, das mit einem starken Zusatz von Melasse versetzt ist, vielfach als ausgezeichnetes Kesselsteinlösungsmittel angepriesen. „Die Verwendung einer solchen Mischung ist jedoch unbedingt verwerflich; denn der in der Melasse vorhandene Zucker geht infolge der Hitze und des Hochdrucks eine Umwandlung in Oxalsäure ein. Bei nicht genügender Gegenwart von Kalk greift die freie Oxalsäure das Eisen der Kesselwände und besonders die Nietungen sehr heftig an. Man erhält allerdings keine Kesselsteinbildung und die Kessel erscheinen prachtvoll blank gescheuert; aber nach kurzer Zeit treten immer mehr um sich greifende Undichtheiten in der Nietung auf, was bei fortgesetztem Gebrauch solcher Mittel zu Katastrophen Veranlassung geben kann. Die Marineverwaltung einer großen kontinentalen Seemacht kann hierüber ein trauriges Lied singen.

## Glyzerin und Leim.

Mannigfache Verwendung haben die Aufquellungen von Leim und Gelatine in Glyzerin in der Industrie gefunden. Am bekanntesten von solchen Fabrikaten sind die Buchdruckwalzenmasse und die Hektographenmasse.

Gelatine und Leim sind, wenn sie zuvor in Wasser quellen gelassen werden, in warmem Glyzerin leicht löslich. Man erhält durch Schmelzen von Leim und Gelatine und Versetzen mit Glyzerin und Zucker (Traubenzucker) Lösungen, die nach dem Erkalten zu einer elastischen, und wenig klebrigen Masse erstarren. Von dieser Eigenschaft macht man bei der Herstellung der Walzenmasse für die Zwecke des Buchdruckgewerbes, nämlich, um die Farbe auf

---

[1]) Lach, Gewinnung und Verarbeitung des Glyzerins, S. 65.

den Buchstaben aufzutragen, von Hektographenmassen, Formmassen zum Abformen plastischer Gegenstände u. dgl. Gebrauch.

Die Verwendung von Leimmassen im Buchdruck rührt nach einer Angabe von Förster, nach einer anderen von Robert Harrild in London her, welche diese Massen, die in Töpfereien zur Herstellung ballenartiger Werkzeuge dienten, im Buchdruck zur Anfertigung von Walzen für das Farbenauftragen benützten (1815).[1]) Bald erzeugte man aus diesen, aus Leim und Sirup bestehenden Massen Handwalzen, und die Schnellpresse, auf die König ein Patent erhielt, hatte bereits solche Walzen (1816). Sie genügten anfangs den aus dem Bau der Schnellpresse erwachsenden Forderungen der Buchdrucker, da sie elastisch waren und für den damaligen Druck genügend „zogen". Dies ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß damals 2000 bis 3000 Drucke als außergewöhnlich große Tagesleistungen galten[2]). F. Faust[3]) gab 1823 folgende Vorschriften: 2 Teile guter Leim und 3 Teile Sirup oder 2 Teile guter Leim, 4 Teile Sirup und 1 Teil Zucker und erzielte damit Massen, die, wie die oben erwähnten, nicht besonders haltbar waren. An Stelle der aus Leim und Sirup bestehenden Massen traten später die elastischen und haltbareren Glyzerinleim-Walzenmassen, wie solche bis zum Kriege, teils mit, teils ohne Zusatz von Zucker, allgemein zum Guß von Walzen verwendet wurden.

Als „Sirup" pflegte man die Zuckerrohrmelasse zu bezeichnen; da diese aber infolge des Aufschwungs der Rübenzuckerindustrie fast ganz aus dem europäischen Handel verschwand und die Rübenzuckermelasse für den Zweck sich wenig eignete, benützte man Stärkezuckersirup oder, noch häufiger, Zucker als Zusatz zu Glyzerinleimmassen.

Vorschriften für harte Walzenmassen lauten: 8 Teile Glyzerin, 3 Teile Rohrzucker, 7 Teile Gelatine oder 60 Teile Glyzerin, 34 Teile Gelatine, 1 Teil Hausenblase, 5 Teile Kandiszucker. Der Leim wird in Wasser geweicht; wenn er vollkommen gequollen ist, wird er etwas abtrocknen gelassen und dann in die im Wasserbade befindliche Lösung von Zucker und Glyzerin eingetragen. Nach erfolgter Lösung wird noch 2 bis 3 Stunden gekocht und von Zeit zu Zeit Probe genommen. Eine andere Vorschrift zur Bereitung von Walzenmasse für Buchdruckwalzen finden wir bei Valenta[4]): 20 bis 30 Teile Glyzerin, 30 Teile Gelatine, 50 Teile Leim und 5 Teile Rohrzucker.

Für harte Walzenmasse geht man mit dem Glyzerinzusatz oft unter 20 Teile herab; für weiche Walzenmassen werden bis 40 Teile in obiger Vorschrift angegeben.

Eine Vorschrift zur Herstellung harter Walzenmasse für den Sommer ist: 5 Teile Gelatineleim, je 2,5 Teile Glyzerin und Sirup

---

[1]) Valenta, S. 91.

[2]) Über Walzenmassen siehe Papier-Ztg. 1892, S. 919, und Eders Jahrb. der Photographie 1893, S. 530. [3]) Valenta, S. 91. [4]) ib. S. 92.

(Stärkesirup), weicher Masse für den Winter: 3 Teile Gelatineleim, je 2,5 Teile Glyzerin und Sirup.

Eine beim Wiederschmelzen sich nicht verändernde Buchdruckwalzenmasse soll nach E. H. Meyn[1]) in Berlin durch Zusammenschmelzen von gequollener Gelatine, Glyzerin, Borax, Knochenfett und Stearinöl (Olein) erhalten werden. Meyn gibt folgende Vorschrift bei Rotationspressenwalzen: 50 Teile Gelatine, 50 Teile Glyzerin, 1 Teil Borax, 1 Teil Olein 0,5 Teile Knochenfett. Der Zusatz von Fett, besonders von Knochenfett, soll die Walzen dauerhafter machen.

Für Rotationsmaschinen wird die Walzenmasse häufig nur aus Glyzerin und Leim hergestellt. Eine derartige Vorschrift empfiehlt, 12 Teile Kölnerleim quellen zu lassen und mit 15 Teilen Glyzerin zu schmelzen, worauf die Masse 3 bis 4 Stunden gekocht wird.

Da das lange Erhitzen der Walzenmasse, das den Zweck hat, den Wasserüberschuß zu entfernen, die Erstarrungsfähigkeit herabdrückt, so wird das „Sieden“ der Walzenmasse zweckmäßig im luftverdünnten Raume unter Benützung von Vakuumkesseln vorgenommen. W. Murray und James Speirs[2]) ließen sich ein Verfahren patentieren, wonach sie aus der gequollenen Gelatine den Wasserüberschuß durch Alkohol entfernen wollen.

Die Walzenmasse wird von den Fabriken, die sich mit ihrer Herstellung befassen, gewöhnlich in Tafeln in den Handel gebracht. — Das Schmelzen der Masse wird im Wasserbad vorgenommen.

Die Haut der gebrauchten Walzenmasse muß vor dem Umschmelzen abgezogen werden, damit die daran sitzende Farbe und der Schmutz nicht mit in den Schmelzapparat gelangen. Dies geschieht in den Walzengußanstalten mittels eigens für diesen Zweck eingerichteter Drehbänke; wo solche nicht vorhanden sind, erleichtert man sich die Arbeit des Abschabens dadurch, daß man die Walze vorher mit heißer Lauge übergießt. Die alte, von der äußeren Haut befreite Walzenmasse, sowie auch die neue Zusatzmasse werden in kleine Würfel geschnitten, um eine rasche und gleichmäßige Schmelzung zu erzielen.

Das Gießen der . Walzen erfolgt in besonderen Formen, den sogenannten „Gußflaschen“, deren es für jede Walzenart eigene gibt. Die Form wird vor dem Guß eingeölt und angewärmt; doch darf das Öl nicht zu dick aufgetragen und die Form nicht zu heiß werden, da sonst beim Guß sogenannte „Gußschlangen“ (Guß- oder Ölschlangen) entstehen. In die Gießflasche kommt die gereinigte, mit Schnur oder Band umwickelte Spindel der Walze, die mit dem „Kreuz“ oder „Stern“ an der Gießöffnung befestigt wird.

Wenn die Masse eingegossen ist, muß die Form eine Zeitlang zur Abkühlung stehen bleiben. Bei unvorsichtigem Guß und zu schnellem Abkühlen entstehen Luftblasen in der Walze. Sobald die Hülse genügend abgekühlt ist, wird die Walze herausgenommen.

---

[1]) D. R. P. Nr. 119065. [2]) D. R. P. Nr. 92797.

Seit der durch den Krieg hervorgerufenen Glyzerinknappheit sind an Stelle des Glyzerins Ersatzmittel getreten, namentlich Leim und Sirup, mit verschiedenen Zusätzen, die uns aber nicht bekannt sind. Der Sirup ist teils Stärkesirup, teils wohl aber auch Melasse gewesen, die man durch geeignete Zusätze verwendbar gemacht hat.

Vor der allgemeinen Einführung der Schreibmaschinen spielten die Hektographen eine bedeutende Rolle, so daß sich sogar das französische Ministerium für öffentliche Arbeiten veranlaßt sah, eine Vorschrift für Hektographenmasse zu veröffentlichen. Danach sollten auf 100 Gewichtsteile gewöhnlichen Leim, 500 Gewichtsteile Glyzerin, 25 Gewichtsteile fein pulverisierter schwefelsaurer Baryt oder Kaolin in 375 Gewichtsteile Wasser verrührt und gekocht werden. Als Tinte dazu wurde eine konzentrierte Lösung von Anilinviolett empfohlen. Zur Entfernung der Schrift soll man zweckmäßig mit Salzsäure etwas angesäuertes Wasser benützen. Man befeuchtet einen weichen Lappen damit, fährt leicht über die Schrift und trocknet mit Fließpapier. Statt des schwefelsauren Baryt oder Kaolin kann auch weißer Pfeifenton oder Knochenasche genommen werden.

Die ersten Massen für Hektographen bestanden nur aus Gelatine, Wasser und Glyzerin; jetzt wird vielfach Leim an Stelle von Gelatine verwendet. Eine solche Masse besteht z. B. aus 1 Teil Kölnerleim, 2 Teilen Wasser und 5 Teilen Glyzerin oder 3 Teilen Leim, 4 Teilen Wasser, 1 Teil Zucker, 0,1 Teil Karbolsäure, welche die Schimmelbildung verhindern soll, 15 Teilen Glyzerin und 3 Teilen schwefelsauren Baryt.

Der Leim für Hektographenmasse ist jetzt meist Kölnerleim. Sehr gut soll sich hierbei ein Zusatz von Hausenblase bewähren und günstiger wirken als Gelatine, indem die Schrift bei solchen Massen leichter abgewaschen werden kann. Die Österreichisch-Ungarische Buchdrucker-Zeitung hat nach Valenta[1]) als Hektographenmasse eine Masse von folgender Zusammensetzung empfohlen: 100 Teile Hausenblase, 400 Teile Wasser und 600 Teile Glyzerin. Agar-Agar wird als teilweiser Ersatz des Leims, um der Masse größere Konsistenz zu geben, benutzt.

Eugen Dieterich empfiehlt für Hektographenmasse: 200 g Kölnerleim, 400 g Wasser und 700 g Glyzerin. Der Leim wird in kleine Stücke zerschlagen, einen Tag im Wasser geweicht und dann das Glyzerin zugegeben. Unter langsamem Rühren mit einem Glasstab wird die Masse im Dampfbade auf 1 kg Gesamtgewicht abgedampft.

Beim Kochen der Hektographenmasse ist darauf zn achten, daß die Luftblasen möglichst entfernt werden, was am besten in der Weise geschieht, daß man die fertige Masse in einem bedeckten Gefäß auf dem Wasserbade längere Zeit auf 60 bis 70° C erhitzt und den entstehenden Schaum mit den evtl. entstandenen Häuten ab-

[1]) a. a. O. S. 96.

schöpft. Schließlich läßt man die Masse aus einem untern Ablaufhahn ausfließen.

Glyzerinleim wird auch zur Herstellung von Gelatinefolien für Gravüren benutzt. A. Albers gibt folgende Vorschrift: 200 Teile Gelatine werden in 1300 Teilen Wasser quellen gelassen, dann geschmolzen und 30 Teile Glyzerin zugegeben.

Für den Druck auf Blech, Holz oder Glas dienen statt der gewöhnlichen Druckformen solche aus Glyzeringelatine, die geschmolzen, in Negativformen (Gipsformen) des betreffenden Letternsatzes, Zink- oder Kupferklichees usw. gegossen und nach dem Erstarren, entsprechend montiert, verwendet wird. Eine derartige Masse besteht z. B. nach Valenta aus 50 Teilen Leim, 40 Teilen Wasser, 50 Teilen Glyzerin von 30° Bé und 1 Teil Olivenöl.

Auch einen Flaschenleim, der die Stelle des gewöhnlichen Flaschenlacks vertreten soll, hat man aus Glyzerin und Leim hergestellt. Man löst 100 g gewöhnlichen Tischlerleim im Wasserbade in 50 g Glyzerin und 50 g Wasser und färbt nach Belieben mit einem Teerfarbstoff. Er dient an Stelle des gewöhnlichen Flaschenlacks zum Überziehen der Verstöpselung der Flaschen[1]).

Eine Glyzeringelatine, die zum Einschließen mikroskopischer Präparate dient, wird nach Kaiser hergestellt, indem man 1 Teil Gelatine in 6 Teilen Wasser einweicht, 7 Teile Glyzerin von 28° Bé, in welchem 0,14 Teile konzentrierte Karbolsäure gelöst sind, zugibt und die Mischung im Wasserbade in eine gleichmäßige Lösung bringt, die man dann durch Glaswolle filtriert, welche zuvor mit heißem Wasser ausgewaschen wurde.

Nach Heller hat man aus Glyzerin und Leim Sitzpolster für Fahrradsättel gefertigt. Näheres haben wir darüber nicht in Erfahrung bringen können.

## Die medizinisch und technisch wichtigen Glyzerinverbindungen.

Von den chemischen Verbindungen des Glyzerins haben, abgesehen von den natürlichen Fettsäureestern des Glyzerins, den Glyzeriden, medizinische oder technische Bedeutung die Glyzerinphosphorsäure, das Glyzerinarsenit, das Azetin, die Chlorhydrine und vor allem die Salpetersäureester des Glyzerins.

**Glyzerinphosphorsäure.** Die von Pelouze entdeckte Glyzerinphosphorsäure [$CH_2OH . CHOH . CH_2O . PO(OH)_2$] bildet sich durch die Einwirkung von Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid auf Glyzerin. Die freie Säure ist ziemlich unbeständig und ist nur in wässeriger Lösung bekannt; im Handel befinden sich die 20proz. und die 50proz. Lösung. Beim Konzentrieren zersetzt sie sich unter Abgabe von Phosphorsäure. Ebenso läßt sich die Säure nicht aus ihren Salzen durch Einwirkung von Mineralsalzen gewinnen, da

[1]) Hager, Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2. Aufl., Bd. 1, S. 1208, Berlin 1900.

sich hierbei Phosphorsäure abspaltet. Die Glyzerinphosphorsäure ist besonders wegen ihrer Verwandtschaft mit dem Lezithin, dem Bestandteil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters usw. von Interesse. Nach Pasqualis, Bülow und Robin sind sowohl die Glyzerinphosphorsäure, wie auch die glyzerinphosphorsauren Salze ausgezeichnete, direkt assimilierbare nervine Tonica. Die glyzerinphosphorsauren Salze besitzen eine vorzügliche Wirkung auf die Nervenernährung und stellen die Form dar, in welcher der Phosphor in den Organismus aufgenommen wird. — Die Glyzerinphosphorsäure wird meist in Form ihres Kalzium-, Eisen- und Natriumsalzes therapeutisch angewendet.

Zur Darstellung von Glyzerinphosphorsäure soll nach einem von Schering patentierten Verfahren[1]) Glyzerin mit einem Phosphat in Gegenwart einer zum Freimachen der Phosphorsäure ausreichenden Menge einer freien Säure oder eines sauren Salzes behandelt werden.

Haltbare Präparate aus Glyzerinphosphorsäure für medizinische Zwecke herzustellen, suchen mehrere Patente[2]). Hierher gehört auch das unter dem Namen Sanatogen im Handel befindliche Präparat. Es stellt ein Gemisch von Casein mit 5 % glyzerinphosphorsaurem Natrium dar.

Für die Salze der Glyzerinphosphorsäure hat sich eine Firma die Bezeichnung „Tonol“ schützen lassen; dementsprechend bedeutet Kalio-Tonol glyzerinphosphorsaures Kali usw.

**Glyzerinarsenit.** Das Glyzerinarsenit ($C_3H_5AsO_3$) wird durch Erhitzen von 1 Mol. arseniger Säure mit 2 Mol. Glyzerin auf 150° C erhalten. Es ist eine butterähnliche Masse, die bei ungefähr 50° C schmilzt und sich oberhalb 290° C zersetzt.[3]) — Es ist noch nicht festgestellt, ob das Arsenit sich in einem Strome überhitzten Dampfes gleichzeitig mit Glyzerin verflüchtigt, oder ob es durch den Dampf hydrolysiert wird. Jedenfalls findet sich arsenige Säure im Destillat und da vorwiegend in den glyzerinärmeren. Daher kann Glyzerin durch Destillation allein nicht vom Arsen befreit werden[4]). — Das Glyzerinarsenit findet in der Kattundruckerei Verwendung.

**Azetin.** Das Azetin des Handels ist ein Gemisch von Diazetin $[C_3H_5(OH)(O.C_2H_3O)_2]$ und Triazetin $[C_3H_5(O.C_2H_3O)_3]$, also von Essigsäurediglyzerid und Essigsäuretriglyzerid. Es wird erhalten durch Erhitzen von Glyzerin mit Essigsäureanhydrid und Kaliumbisulfat. Man mischt z. B. gleiche Teile helles Glyzerin von 28° Bé und Eisessig, läßt das Gemisch 12 Stunden stehen und erhitzt dann unter Hindurchleiten von trockener Luft bis auf 140° C, bis nichts mehr überdestilliert. In der Blase bleibt das Azetin zurück, während die übergehende 60proz. Essigsäure anderweitig verwendet werden kann.

---

[1]) D. R. P. Nr. 242 422.

[2]) D. R. P. Nr. 251 803 u. 266 576, Engl. P. Nr. 2882 von 1912.

[3]) Jackson, Jahresber. 1884. S. 931.

[4]) Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Öle usw., Bd. 1, S. 148.

Man benützt das Azetin teils möglichst neutral (mit wenigen $^0/_0$ Essigsäure), teils sauer, d. h. mit ca. 20 $^0/_0$ freier Säure. Im ersten Fall wird die Essigsäure möglichst gut abdestilliert; im zweiten Fall unterbleibt dieser Prozeß, und es muß zur Erreichung der gewünschten freien Säuremenge evtl. die nötige Menge Essigsäure zugegeben werden. — Das Azetin findet in der Färberei, auch in der Kunstseidenfärberei, Anwendung und dient auch als Lösungsmittel für Lacke.

**Die Chorhydrine.** Ersetzt man im Glyzerin ein oder zwei Hydroxylgruppen durch Chloratome, so entstehen Mono- bzw. Dichlorhydrine. Von den Chlorhydrinen, den Chlorestern des Glyzerins, haben das Dichlorhydrin ($C_3H_6Cl_2O$) und das Epichlorhydrin ($C_3H_5ClO$) schon seit längerer Zeit technische Bedeutung. Sie wurden zuerst von H. Flemming in Kalk eingeführt als Lösungsmittel für Harze, wodurch sie in hohem Maße sich auszeichnen. Sie lösen z. B. Kopal und andere harte Harze schon in der Kälte, ferner fein gepulverten Bernstein in der Wärme, sehr leicht auch Nitrozellulose. Da sie bei den gewöhnlichen Arbeitstemperaturen nicht leicht entzündlich sind, so sind sie für die technische Verwendung, durchaus empfehlenswert. — Das Dichlorhydrin stellt eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 176 bis 177$^0$ C siedet, das Epichlorhydrin eine farblose, etwas chloroformähnlich riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die bei 117$^0$ C siedet.

Das Monochlorhydrin [$(CH_2OH).(CHOH).(CH_2Cl)$] hat neuerdings technische Bedeutung erlangt, indem es jetzt in der Sprengstofftechnik Verwendung findet. Man erhält es durch Erhitzen von Glyzerin mit wässeriger Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,185 während 15 Stunden im Autoklaven[1]).

Nach einem französischen Patent[2]) kann man das Monochlorhydrin durch Erwärmen der theoretischen Mengen Glyzerin und Chlorschwefel gewinnen, wobei die Erwärmung nicht über 40 bis 50$^0$ C gesteigert werden darf. Nach einem anderen Verfahren[3]) verdünnt man das durch Einwirkung von Chlorschwefel entstehende Chlorierungsprodukt mit dem doppelten Volumen Wasser und konzentriert die nach dem Absetzenlassen getrennte klare Flüssigkeit bei 40 bis 100$^0$ C im Vakuum.

Um das Monochlorhydrin als Sprengstoff verwenden zu können, muß es nitriert werden. Die Herstellung von Monochlorhydrin aus Glyzerin und die darauf folgende Nitrierung zu Dinitrochlorhydrin ($CH_2NO_3 . CH . NO_3 . CH_2Cl$) hat den Zweck, ein nicht gefrierbares Nitroglyzerin zu gewinnen. Die leichte Gefrierbarkeit des Trinitroglyzerins ist bekanntlich ein sehr erheblicher Gefahrenfaktor bei seiner Verwendung als Sprengstoff. Dinitrochlorhydrin ist eine gelbliche Flüssigkeit, sehr unempfindlich gegen Schlag und hat den Vorzug, bei —30$^0$ C noch nicht fest zu werden.

Das Dichlorhydrin ($CH_2 . Cl . CH . OH . CH_2 . Cl$) entsteht durch

[1]) D. R. P. Nr. 180 668. [2]) Franz. P. Nr. 370 224.
[3]) D. R. P. Nr. 201 230 und Nr. 229 536.

längeres Erwärmen von wasserfreiem Glyzerin mit Chlorschwefel im Kochsalzbad während mehrerer Stunden, entsprechend der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 2\,S_2Cl_2 = C_3H_6Cl_2O + SO_2 + 3\,S + 2\,HCl.$$

Nach einem patentierten Verfahren[1]) gewinnt man es aus Glyzerin und gasförmiger Salzsäure bei niedriger Temperatur in befriedigender Ausbeute dadurch, daß man dem Glyzerin geringe Mengen einer organischen Säure, z. B. Essigsäure, als Katalysator zusetzt. Auch kann man, statt in Gegenwart einer organischen Säure zu arbeiten, nicht zu verdünnte wässerige Salzsäure bei etwas höherer Temperatur einwirken lassen[2]).

Nach einem amerikanischen Patent[3]) erhält man Chlorhydrine aus Alkalibikarbonat und Hypochlorit, indem man sie unter Vermeidung von Temperatursteigerungen mit Olefinen in Reaktion bringt. Es ist ein Öl, das sich in rund 9 Teilen Wasser löst.

Epichlorhydrin entsteht, wenn man Dichlorhydrin mit ungefähr der Hälfte gepulvertem Ätznatron nicht über 120° C erhitzt. Die Verseifung von Dichlorhydrin zu Epichlorhydrin, die man mit Natronlauge vornehmen kann, soll nahezu quantitativ verlaufen, wenn man so arbeitet, daß die Konzentration der Lauge $^1/_5$ Normalität niemals übersteigt. Nach einem deutschen Patent[4]) soll man das Dichlorhydrin mit Erdalkalihydroxyden oder Erdalkalikarbonaten zwischen 40 und 120° C behandeln, wobei man zweckmäßig das entstandene Epichlorhydrin sogleich nach seiner Bildung durch Abdestillieren aus der Reaktionsmasse entfernt. Es ist ein in Wasser unlösliches Öl.

**Die Salpetersäureester des Glyzerins.** Am wichtigsten von allen Glyzerinverbindungen sind die Salpetersäureester des Glyzerins, das Dinitroglyzerin $[C_3H_5(OH)(ONO_2)_2]$ und das Trinitroglyzerin $[C_3H_5(ONO_2)_3]$. Letzteres wird allgemein kurz als Nitroglyzerin bezeichnet. Die Bezeichnung als Nitroverbindungen ist vom Standpunkt des Chemikers nicht korrekt, da sie nicht Nitrokörper, sondern Ester des dreiwertigen Alkohols Glyzerin sind.

Das Nitroglyzerin wurde, wie schon erwähnt, 1847 durch Ascanio Sobrero entdeckt. Seine immense Bedeutung und Verwendung in der Sprengtechnik verdankt es aber erst der Einführung des „Gurdynamit" 1867 durch Alfred Nobel, der seit dem Anfang der 60er Jahre eifrig bemüht war, das Nitroglyzerin als Sprengmittel zu verwenden. Es wird jetzt allgemein als „Dynamit" bezeichnet. Unter dem Namen „Dynamit" versteht man heute sogar jeden Sprengstoff, dessen wirksamer Bestandteil in erster Linie Nitroglyzerin ist, das man durch irgendeine geeignete Substanz aufsaugen läßt. Man unterscheidet Dynamite mit unwirksamem und Dynamite mit wirksamem Aufsaugungstoff. In letzterem Fall wohnen dem Aufsaugungsstoff selbst Eigenschaften inne, die ihn ebenfalls als Sprengstoff oder als Explosivstoff bezeichnen lassen.

---

[1]) D. R. P. Nr. 197 308. [2]) D. R. P. Nr. 197 309.
[3]) Amerik. P. Nr. 972 952. [4]) D. R.P. Nr. 246 242.

Welche Bedeutung die Dynamitfabrikation jetzt hat, zeigen folgende Zusammenstellungen von Emile Bontoux[1]). Danach wurden erzeugt 1913, also im letzten Jahre vor dem Kriege, an Dynamitglyzerin:

| | |
|---|---|
| in den Vereinigten Staaten . . | 20 000 t |
| „ Frankreich . . . . . . . | 15 000 t |
| „ Großbritannien . . . . . | 15 000 t |
| „ Deutschland . . . . . . . | 9 000 t |
| „ Italien und Spanien . . . | 4 000 t |
| „ Österreich-Ungarn . . . . | 3 000 t |
| zus. | 66 000 t |

Dagegen wurden im gleichen Jahre an Dynamitglyzerin verbraucht:

| | |
|---|---|
| in den Vereinigten Staaten . . | 18 200 t |
| „ Südafrika . . . . . . . . | 6 800 t |
| „ Deutschland . . . . . . . | 6 500 t |
| „ Großbritannien . . . . . . | 6 400 t |
| „ Frankreich . . . . . . . | 4 000 t |
| „ Japan . . . . . . . . . | 900 t |
| zus. | 42 800 t |

Sehr große Mengen Dynamit werden in Amerika zur Urbarmachung des Bodens für land- und forstwirtschaftliche Zwecke gebraucht.

Zur Darstellung des Nitroglyzerins läßt man 1 Teil möglichst reines, nahezu wasserfreies Glyzerin allmählich unter Umrühren zu einem Gemisch aus 3 Teilen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 und 6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure fließen und hält durch äußere Kühlung die Temperatur unterhalb 20° C. Bei der fabrikmäßigen Herstellung des Nitroglyzerins bewirkt man die Kühlung durch Einpressen von Luft, die zugleich zur Durchmischung und zur Entfernung salpetriger Dämpfe dient. Oberhalb 30° C treten rote Stickoxyde auf, was den Beginn einer gefährlichen, bis zur Explosion sich steigernden Zersetzung anzeigt. Das Nitroglyzerin sammelt sich schließlich als ölige Schicht auf der spezifisch schwereren Säure an und wird nach dem Abheben zunächst mit Wasser und schließlich mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen. Zur gefahrlosen Aufbewahrung eignet sich die Lösung in der dreifachen Menge Methylalkohol, aus der man durch Abdunsten des letzteren das Nitroglyzerin nach Bedarf wieder gewinnen kann.

Reines Nitroglyzerin ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl vom zpez. Gewicht 1,60 und brennend süßlichem Geschmack. Es wirkt giftig und erzeugt beim Einatmen des Dampfes heftige Kopf-

---

[1]) La glycérine, ses applications et ses succédanés. Rev. chin. industr. 1919, S. 127.

schmerzen. Es erstarrt bei + 8° C zu Kristallen, die bei + 12° C schmelzen. Kleinere Mengen brennen beim Anzünden ruhig mit gelblicher Flamme ab; bei größeren Mengen kann die Deflagration in die Detonation[1]) übergehen, sobald der noch nicht verbrannte Teil über 180° C erhitzt wird.

Der explosive Zerfall des Nitroglyzerins vollzieht sich nach Hofmann[2]) nach der Gleichung: $2 C_3H_5(ONO_2)_3 = 6 CO_2 + 5 H_2O + 3 N_2 + O$ unter Abgabe von 1470 Kalorien und Entwickelung von 713 l Gas (bei 0° und 760 mm Druck für 1 kg). Die Temperatur während der Detonation dürfte 3000° C überschreiten, so daß das Gasvolumen bzw. der von den Gasen ausgeübte Druck mindestens zehnmal so groß ist, als das reduzierte Gasvolumen ergeben würde.

Da das Nitroglyzerin als ölige Flüssigkeit den Stoß der Detonationswelle viel weniger fortpflanzt, als dies feste Sprengstoffe vermögen, ist seine Detonationsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering. Aus demselben Grunde lassen sich größere Mengen Nitroglyzerin nur unvollständig detonieren, so daß meist beträchtliche Mengen verstäubt werden. Aus diesem Grunde, sowie auch zur Verminderung der Empfindlichkeit gegen Stoß und Schlag vermischt man das Nitroglyzerin mit festen Stoffen. Dies wurde zuerst von Nobel 1867 ausgeführt, indem er es mit Kieselgur mischte; er versetzte 75 Teile Nitroglyzerin mit 25 Teilen gebrannter und geschlämmter Kieselgur. Letztere saugt infolge ihrer feinzelligen Struktur das Dreifache ihres Gewichtes an Sprengöl auf und wird dadurch zu einer plastischen Masse vom spez. Gewicht 1,4 die man zu Patronen von 6 bis 10 cm Länge und 1 bis 2 cm Dicke formt und in gefettetes Papier einschlägt.

Gegen Stoß ist das Gurdynamit weniger empfindlich als das reine Nitroglyzerin; es gefriert aber gleich diesem bei Temperaturen unter 8° C, und die hierdurch bedingte Gefahr beim Zerkleinern gefrorener Massen erfordert ein sehr sorgfältiges Auftauen mit warmen Lösungen von Natriumsulfat oder Natriumazetat in besonderen Gefäßen.

Das Gurdynamit bildet eine teigige, etwas fettige Masse von braungelber bis roter Farbe. Endzündet brennt es ab, explodiert aber nur in festen Hülsen. Dagegen wird es durch plötzliches Erhitzen sowie namentlich durch starken Schlag oder Stoß zur Explosion gebracht.

---

[1]) Bewirkt bei einem Sprengstoff die zündende Flamme ein schichtweises, von der Oberfläche aus nach innen fortschreitendes Abbrennen, das bei freiliegenden Massen nur zur Verpuffung führt, so bezeichnet man dies als Deflagration oder Abbrennen. Steigt der Druck infolge festen Einschließens der Ladung, so wirkt dies beschleunigend und führt zur Explosion. Schreitet bei einem Sprengstoff durch die Steigerung der Temperatur die Zündung durch die ganze Masse mit einer Geschwindigkeit fort, die für ihn die charakteristische Höchstgeschwindigkeit bedeutet, so nennt man diesen Vorgang eine Detonation.

[2]) Karl A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie, S. 744, Braunschweig 1918. Dieses ausgezeichnete Lehrbuch der anorganischen Chemie liegt bereits in 3. Auflage vor; aber nur die 1. Auflage enthält eine Abhandlung über die Schieß- und Sprengstoffe.

Andere Dynamite mit inaktiven Aufsaugungstoff werden ungefähr in derselben Weise wie das Gurdynamit hergestellt. Immer ist darauf zu achten, daß das Aufsaugungsmaterial rein und trocken ist, Derartige Sprengstoffe sind[1]: Karbodynamit aus 90% Nitroglyzerin und 10% Korkkohle, Rhexit aus 64% Nitroglyzerin, 18% Natronsalpeter, 7% Holzmehl und 11% Holzmoder, Dualin aus 80% Nitroglyzerin, 10% Sägespänen und 10% Kalisalpeter, Karbonit aus 25% Nitroglyzerin, 40,5% Holzmehl, 34% Natronsalpeter und 0,5% Soda, Vigorit aus 30% Nitroglyzerin, 9% Holzstoff, 5% Magnesiumkarbonat, 49% Kaliumchlorat und 7% Kalisalpeter, Vongesdynamit aus 75% Nitroglyzerin, 20,8% Randanit (verwitterter Feldspat), 3,8% Quarz und 0,4% Magnesiumkarbonat, Herkulespouder aus 40% Nitroglyzerin, 12% Holzstoff, 46% Natronsalpeter, 1% Kochsalz und 1% Magnesiumkorbonat, Lithofrakteur aus 54% Nitroglyzerin, 15% Bariumnitrat, 17% Kieselgur, 2% Holzmehl, 1% Kleie, 7% Schwefel, 2% Braunstein und 2% Soda, Wittenberger Wetterdynamit aus 25% Nitroglyzerin, 34% Kalisalpeter, 38,5% Roggenmehl, 1% Holzmehl, 1% Barytsalpeter und 0,5% Natriumbikarbonat. — Mit der Verdünnung des Nitroglyzerins durch die unwirksamen Stoffe sinkt naturgemäß die Wirksamkeit herab; doch ist die Detonationsgeschwindigkeit (4600 bis 3200 m) und damit die Brisanz für die meisten Kultursprengungen hinreichend.

Die zerschmetternde Kraft, die ein Sprengstoff ausübt, nennt man die „Brisanz" (von brisar = brechen) und die hierzu fähigen Stoffe brisante oder Sprengstoffe im engeren Sinne des Wortes. Brisante Stoffe zertrümmern die nächstgelegenen festen Gegenstände, auch wenn sie freiliegen oder wenig eingedämmt sind. Maßgebend für die Brisanz ist in erster Linie die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung und die damit zusammenhängende Geschwindigkeit der Drucksteigerung, dann die als Reaktionswärme meßbare Energieentwicklung, die Menge der entwickelten Gase und die Dichte des Materials.

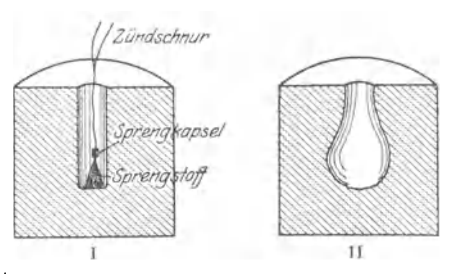


Abb. 78. Trauzlsche Bleiblockprobe.

Zur Messung der Brisanz dient entweder der Stauchapparat, wobei die Deformierung eines Kupferzylinders gemessen wird, oder der Bleiblock (Abb. 78) von Trauzl[2]. Dieser besteht aus einem massiven Bleizylinder (I) von 20 cm Höhe und 20 cm Durchmesser mit einer zentralen Bohrung von 12,5 cm Tiefe und 2,5 cm Weite. In diese Bohrung bringt man 10 g des Sprengstoffs, mit Stanniol um-

[1]) Blücher, Auskunftsbuch, S. 325.
[2]) Abderhalden, Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, Bd. I, S. 65.

schlossen, darauf die Zündung und bedeckt dann die Öffnung mit trockenem Sand. Nach der Detonation erscheint der Bleiblock ausgebaucht (II). Je größer die Brisanz, um so größer ist im allgemeinen die Ausbauchung. Das Volumen wird durch Ausfüllen mit Wasser aus einem gradierten Gefäß gemessen. Die Ausbauchung kommt dadurch zustande, daß die Wirkung so plötzlich auftritt, daß der lockere Besatz von Sand und die darüber liegende Luft erst ausweichen können, nachdem das Blei schon teilweise nachgegeben hat. Dementsprechend gibt Schieß- oder Sprengpulver fast keine Ausbauchung, weil die Gase infolge der verhältnismäßig langsamen Verbrennung Zeit haben, aus der Öffnung oben entweichen zu können.

Die Beimengung von Kieselgur zum Nitroglyzerin ermöglicht zwar eine sichere Zündung und eine sehr bedeutende Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeiten, vermindert aber naturgemäß den Energieinhalt des Sprengstoffs. Viel wirksamer ist deshalb ein Zusatz von 7 bis 10% Kollodiumwolle[1]) zu 93 bis 90% Nitroglyzerin, wodurch der überschüssige Sauerstoffgehalt des letzteren für die Verbrennung noch nutzbar gemacht wird. Diese Mischung wurde von Nobel 1875 als „Sprenggelatine" eingeführt und bald in steigendem Maße an Stelle des Gurdynamits verwendet.

Die Sprenggelatine ist eine zähteigige Masse, gegen Erschütterungen noch weniger empfindlich als Gurdynamit, zudem gegen Wasser unempfindlich, so daß sie in den südafrikanischen Minen ohne weiteres in die Bohrlöcher eingeführt wird. Zur Detonierung sind starke Sprengkapseln von unfähr 1 g Knallquecksilber erforderlich.

Die Sprenggelatine übertrifft an Wirksamkeit alle sonstigen gebräuchlichen Sprengstoffe; sie liefert für 1 kg 1540 Kal. und 708 l reduziertes Gasvolumen bei einer Detonationsgeschwindigkeit von 7000 bis 8000 m in der Sekunde.

Für die meisten Gesteine ist die Sprenggelatine zu brisant, d. h. sie zerstäubt die Umgebung, ohne wesentlich schiebenden Druck auszuüben. Deshalb vermindert man ihre Brisanz durch Beimengung von Natronsalpeter und Holzmehl, wie z. B. im „Gelatinedynamit I" mit 65% Sprenggelatine oder durch weitere Zugabe von Holzmehl.

Nach einem englischen Patent[2]) wird eine Sprenggelatine in der Weise hergestellt, daß man 1 Teil Nitrotoluol mit 2 Teilen Nitroglyzerin mischt und 5 Teile unlösliche Schießbaumwolle zusetzt und dann noch 2 Teile Azeton zufügt. Nach einem anderen Verfahren[3]) wird Sprenggelatine durch Vermischen von Nitroglyzerin mit einer Lösung von Leim in Glyzerin bereitet. — Nach einem deutschen Patent[4]) soll Azetylen von Azeton absorbiert werden und diese ex-

---

[1]) Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zellulose entstehen Salpetersäureester, wobei, je nach der Konzentration der Säure und der Einwirkungsdauer, 1 bis 3 Salpetersäurewerte auf 6 Kohlenstoffatome eintreten. Die schwächer nitrierten Produkte werden als „Kollodiumwolle" bezeichnet. Das höchst nitrierte Produkt ist die Trinitrozellulose.

[2]) Engl. P. Nr. 1861 von 1901.

[3]) Engl. P. Nr. 23846 von 1902. [4]) D. R. P. Nr. 144846.

plosive Masse zum Gelatinieren von Nitroglyzerin und Nitrozellulose dienen.

Das Gelatinedynamit wird aus der sogenannten „Gelatine" und dem Zumischpulver zusammengesetzt. Diese Gelatine ist ein Gemisch von Nitroglyzerin und Dinitrozellulose, während das Zumischpulver ein Gemenge von Natronsalpeter, Holzmehl und Soda ist. Das Gelatinedynamit hat nach Blücher[1]) folgende Zusammensetzung:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Nitroglyzerin | 62,50% | 43,60% | 63,50% |
| Dinitrozelluose | 2,50% | 1,80% | 1,50% |
| Natronsalpeter | 26,25% | 41,10% | 27,00% |
| Holzmehl | 8,40% | 13,15% | 8,00% |
| Soda | 0,35% | 0,35% | — |

Die Herstellung geschieht ungefähr ebenso wie die der Sprenggelatine. Zumischpulver werden mit der Hand beigemengt. Da das Gelatinedynamit weniger unangenehme Eigenschaften hat als die Sprenggelatine, hat sie nicht nur diese, sondern auch das Kieselgurdynamit mehr und mehr verdrängt. Besonders stark wirkende Gelatinedynamite erhält man durch Zusatz von Ammoniumnitrat (Extradynamit).

Das Meganit besteht ebenfalls aus Nitroglyzerin und Nitrozellulose, erhält aber behufs Abschwächung der Kraft noch eine Beimengung von vollständig zu Kohlensäure verbrennenden Stoffen. Man stellt das Meganit her, indem man die Zusatzpulver und die trockene Dinitrozellulose in kaltes Nitroglyzerin einträgt und über Messingsiebe siebt, wodurch die Gefahr der Erhitzung umgangen und ein vollständig gleichmäßiges Produkt erhalten wird. Meganit gelatiniert und erhärtet nicht, explodiert stets mit demselben Erfolg und gefriert äußerst schwer.

Das Nitroglyzerin findet ferner Verwendung zur Erzeugung rauchloser oder, richtiger gesagt, rauchschwacher Schießpulver. Diese Pulversorten verdanken ihre Entstehung der Forderung, Geschoßtreibmittel zu erhalten, die das Schwarzpulver an Triebkraft übertreffen, bei kleineren Geschossen eine mindestens gleiche lebendige Kraft wie früher bei größeren erreichen, den Geschossen eine möglichst gestreckte Flugbahn und möglichst große Schußweite verleihen, und außerdem den störenden Rauch des Schwarzpulvers nicht entwickeln. — Die jetzt benützten rauchlosen Pulver kann man in drei Gruppen einteilen: die Schießbaumwollpulver, die Nitroglyzerinpulver und die Pikratpulver.

Die Nitroglyzerinpulver haben Sprenggelatine zur Grundlage. Man mischt nach Blücher[2]) Kollodiumwolle mit Nitroglyzerin im Vakuum bei 6 bis 8° C, preßt oder zentrifugiert das überschüssige Nitroglyzerin ab und erwärmt dann das Gemisch allmählich (zuletzt unter Wasser) auf 60 bis 90° C, wobei die Mischung gelatineähnlich wird. Man entfernt in Pressen bei der gleichen Temperatur das

---

[1]) Blücher, Auskunftsbuch, S. 329. [2]) ib. S. 115f.

Wasser und walzt die Masse zu papierdünnen Platten aus, die entweder dicht zu quadratischen Blättchen zerschnitten oder durch Zusammenwalzen vieler Platten zwischen erwärmten Walzen und nachheriges Schneiden zu Würfeln von 9,5 bis 20 mm Seitenlänge geformt werden. Derartiges rauchloses Würfelpulver führt den Namen Ballistit. Das in der Zusammensetzung gleiche Filit besteht aus Fäden mit quadratischem Querschnitt, die 0,5 bis 1 mm dick sind. Beim Cordit wird nicht Kollodiumwolle, sondern Schießbaumwolle verwendet, die in Azeton gelöst und dann mit Nitroglyzerin gemischt wird. — Das Cordit besteht aus 65 % Schießbaumwolle, 30 % Nitroglyzerin und 5 % Vaselin. — Beimengungen, wie Graphit usw. machen das Gemisch explosionsträger.

Nach einem patentierten Verfahren löst man Hexanitrozellulose in heißem Benzol und setzt Nitroglyzerin zu; auch kann man ein Gemisch von Hexanitrozellulose mit Trinitrobenzol verwenden und das Ganze, nachdem man es durch Eingießen in heißes Benzol amorphisiert hat, in Nitroglyzerin lösen.

In der Medizin wird das Nitroglyzerin als Mittel gegen Angina, Migräne, Neuralgien, Seekrankheit, einige Formen von Anämie, besonders des Gehirns, in Dosen von 0,0002 und 0,0003 bis 0,001 g verwendet. Man beginnt mit ganz kleinen Dosen, z. B. einem halben Tropfen einer 1proz. Lösung und steigt, bis der Patient das Gefühl von Blutandrang oder Schwere im Kopfe hat. Auf diese Weise kann man bei Gewöhnung an das Mittel allmählich auf 5 bis 10 Tropfen der 1proz. Lösung steigern.

In neuerer Zeit hat auch das Dinitroglyzerin Verwendung als Sprengmittel gefunden. Als Vorzug vor dem Trinitroprodukt wird angegeben, daß es viel stabiler und viel weniger empfindlich gegen Wärme ist als dieses und daß durch Entzündung noch nie eine Explosion hervorgerufen worden sein soll. Mit Trinitroglyzerin gemischt, soll es dessen gefährliche Eigenschaften mäßigen. Es ist so gut wie nicht gefrierbar und seine Herstellung gefahrlos. Eine Mischung von 60 % Dinitroglyzerin und 40 % Trinitroglyzerin gefriert nicht mehr

Dinitroglyzerin wird erzeugt durch Mischung unter Kühlung von 10 Gewichtsteilen Glyzerin von 1,262 spez. Gewicht mit 33 Gewichtsteilen Salpetersäure von 1,50 spez. Gewicht, wobei man die Salpetersäure langsam unter Rühren in das Glyzerin einlaufen läßt. Man läßt dann nötigenfalls mehrere Stunden bei 10° C absitzen, bis das ursprünglich hauptsächlich gebildete Mononitroglyzerin in Dinitroglyzerin verwandelt ist. Sodann wird das Gemisch mit etwa 10 Teilen kalten Wassers verdünnt und die Salpetersäure durch geeignete Mittel neutralisiert, bis die Lauge, z. B. bei kohlensaurem Kalk, eine Dichte von 1,58 hat. Das Dinitroglyzerin steigt als gelbliches Öl ($D = 1 \cdot 47$) nach oben und läßt sich leicht trennen. Die in der Lauge noch enthaltenen Reste von Dinitroglyzerin können durch Äther ausgezogen werden[1]. Das erhaltene Dinitroglyzerin ist

---

[1]) D. R. P. 225377.

leicht löslich in Wasser und kann deshalb durch Abdampfen oder fraktionierte Destillation in ganz reinem Zustand erhalten werden. Sein Stickstoffgehalt ist theoretisch 15,38 %, durch Analyse wurden im Mittel 15,35 % gefunden. Mit einem geeigneten Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure läßt sich direkt ein beliebiges Verhältnis von Di- und Trinitroglyzerin erzielen, wobei die Konzentration und das Verhältnis der Säuren, die Temperatur und Dauer der Nitrierung von Einfluß sind.

Für sich allein wird Dinitroglyzerin wohl kaum als Explosivstoff zu verwenden sein, da es zur vollständigen Verbrennung zwei Atome Sauerstoff zu wenig besitzt; dagegen dürfte es in Verbindung mit Trinitroglyzerin sich zur Erzeugung von Sprengstoffen sehr gut eignen.

## B. Die Glyzerinersatzmittel.

Die Glyzerinersatzmittel sind keine Kinder der Glyzerinknappheit in der Kriegszeit, sondern erheblich älter; nur bezeichnete man sie früher nicht als Ersatzmittel, sondern als „künstliches Glyzerin“. Bereits 1897 wies die Süddeutsche Apotheker-Zeitung auf ein Präparat hin, das als künstliches Glyzerin vertrieben wurde und aus einer Lösung von Chlorkalzium, teils mit, teils ohne Zusatz von Glukose, bestand, und bemerkte dazu, daß es Flüssigkeiten seien, die allenfalls im spezifischen Gewicht mit Glyzerin übereinstimmten, sonst aber mit ihm wenig gemein hätten. Der große Mangel an Glyzerin in den Kriegsjahren hat aber bewirkt, daß man eifrig bemüht gewesen ist, Ersatzmittel für Glyzerin ausfindig zu machen.

Unter der großen Zahl von Glyzerinersatzmitteln, die heute im Handel sind, befinden sich einige, die in einzelnen Eigenschaften das Glyzerin übertreffen, aber wohl kein einziges, das imstande wäre, es in allen seinen Verwendungen zu ersetzen. G. Buchner[1]) bemängelt deshalb in einer Abhandlung über Glyzerinersatzmittel und Ersatzmittel überhaupt die Bezeichnung „Ersatzstoff“, da diese Bezeichnung eine Vielheit von Eigenschaften verlange, welche die Ersatzstoffe naturgemäß nicht besitzen könnten, und schlägt dafür die Bezeichnung „Hilfsstoff“ oder „Behelfsstoff“ vor.

Morpurgo[2]) gibt folgende Einteilung für Glyzerinersatzmittel: 1. chemische Verbindungen, die dem Glyzerin in Eigenschaften und Konstitution nahestehen (Glykol), 2. konzentrierte, wässerige Salzlösungen (Chlorkalzium, Chlormagnesium, Kalium- und Natriumazetat, Wasserglas), 3. Kohlehydratlösungen (Zucker, alkalische Stärkelösungen, Saccharatlösungen), 4. Lösungen von Leim und Pflanzenschleimstoffen (mit und ohne Alkalien und Konservierungsmitteln), 5. fetthaltige Ersatzstoffe (Mineralöle in Emulsion, Wollfett in Pflanzenschleim, Vaselin in Gummilösung emulgiert).

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1918, S. 725. [2]) Seife 1917, Nr. 23.

Pharm. Mag. Josef Gert[1]) will die Ersatzmittel für Glyzerin unterscheiden nach ihrer Verwendung als solche für technische Zwecke und solche für kosmetischen Bedarf und bemerkt dazu: „Erstere sind meist Lösungen von Chlormagnesium, Chlorkalzium und Chlorzink. Diese Chemikalien werden einzeln oder gemischt in wässeriger Lösung bis etwa 70%, je nach dem Zwecke, dem sie dienen sollen, mit dem Lösungsmittel auf das gewünschte spezifische Gewicht gebracht. Die Verwendung dieser Erzeugnisse ist sehr mannigfaltig, und wurde eine Unzahl von Kombinationen der einzelnen Lösungen mit Zusätzen von Gelatine, Stärkesirup, von Stärkelösungen usw. erzeugt. Es scheint, daß man auf sehr gute Zusammensetzungen gekommen ist, weil sich einzelne Betriebe dieser Produkte in verschiedenen Zusammensetzungen fortwährend bedienen. Für kosmetische Zwecke eignen sich Aufquellungen von Tragant und anderen Pflanzenprodukten, ferner Leim, Gelatine usw., sämtlich unter Zusatz von Zucker und einem Konservierungsmittel. Bei der Herstellung eines dieser Produkte ist das Augenmerk auf eine richtige und genaue Dosierung zu richten, um ein Präparat zu erhalten, das auch dem spezifischen Gewicht nach eine gewisse Ähnlichkeit mit Glyzerin hat.“ — Eine Unterscheidung der Glyzerinersatzmittel nach ihrer Verwendung für technische und kosmetische Zwecke ist nicht durchführbar, weil eine große Anzahl Präparate vorhanden ist, die für beide Verwendungen in Frage kommt.

## 1. Ältere Ersatzmittel für Glyzerin.

Die älteren Ersatzmittel für Glyzerin bestanden meist aus Lösungen von Chlorkalzium und Chlormagnesium, mit oder ohne Zusatz von Zucker. Bei den Salzlösungen hat man nur die eine Eigenschaft des Glyzerins berücksichtigt, seine große Hygroskopizität. Die Zuckerzusätze hatten dann den Zweck, die Lösungen viskoser und damit äußerlich glyzerinähnlicher zu machen. Die Salzlösungen haben vielfach in der Textilindustrie Verwendung gefunden, namentlich in der Baumwollappretur, wobei aber zu beachten ist, daß chlormagnesiumhaltige Präparate den Nachteil haben, daß damit appretierte Waren wegen der Salzsäureabspaltung höheren Temperaturen nicht ausgesetzt werden dürfen, was besonders bei Baumwolle gefährlich werden kann.

Welwart schrieb 1911[2]): „Die Glyzerinersatzmittel sind hauptsächlich Mischungen von Magnesiumsalzen (Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia), selten Kalksalzen (Chlorkalzium) mit Sirup (Traubenzucker). Häufig enthalten sie auch verschiedene Pflanzenschleime und Gummilösungen von Carragheen, Tragantgummi usw. Um eine Vergärung des Zuckers hintanzuhalten, werden geringe Mengen von Formaldehyd, Kresol, Fluornatrium, schwefliger Säure

[1]) Zeitschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Vereins; Seifens.-Ztg. 1919, S. 217.
[2]) Seifens.-Ztg. 1911, S. 753.

oder Bisulfit zugesetzt." Von der Zusammensetzung der heutigen Ersatzmittel kann man im wesentlichen dasselbe sagen, obwohl man in den letzten Jahren eine Anzahl Glyzerinersatzmittel von erheblich anderer Zusammensetzung in den Handel gebracht hat. — Der genannte Chemiker bemerkte dann weiter: „In Gummifabriken, die sehr beträchtliche Mengen Glyzerin benötigen, sind die Glyzerinersatzmittel bisher ohne Erfolg probiert, da sie nicht denselben Glanz verleihen wie Glyzerin."

**Zuckerlösungen als Ersatz für Glyzerin.** Auch Zuckerlösungen, mit oder ohne Zusatz von anderen Stoffen, werden schon seit längerer Zeit als Glyzerinersatz benützt, namentlich Lösungen von Stärkezucker und Traubenzucker, aber auch von anderen Zuckerarten, wie Arabinose, Xylose, Rübenzucker, die in Wasser auf ein spezifisches Gewicht von 1,2 gelöst wurden, ferner Erythrit und Pentaerythrit. Der Rübenzucker ist besonders in seinem Abfallprodukt, der Melasse, zur Verwendung gekommen. So soll das von der Firma Brüder Stadler in Visočan b. Prag in den Handel gebrachte Glyzerinersatzmittel Textose aus Melasse mit reduzierenden Bleichmitteln hergestellt sein. Es wird in der Appretur verwendet und soll da hauptsächlich einen Ersatz für Sirup bilden, soll aber nach N. Welwart[1]) den Fehler haben, daß es oft erhebliche Mengen schwefliger Säure enthält, weshalb es mit Vorsicht zu verwenden ist.

Der von einer Prager Firma vertriebene Dextrose-Glyzerinersatz soll lediglich ein durch Kochen von Rübenzucker mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhaltener Invertzucker sein, der nach erfolgter Neutralisation mit Chlormagnesium versetzt wurde.

**Mollphorus.** Mollphorus wird als Glyzerinersatz vom Stabsarzt Dr. Meirowsky empfohlen. Es stellt, nach der Pharm. Ztg.[2]), eine hochprozentige, besonders präparierte, flüssige Raffinade dar, die Rohrzucker und Invertzucker in einem bestimmten Mengenverhältnis enthält. Das Präparat ist von dickflüssiger Konsistenz und zeigt keine Neigung zum Auskristallisieren von Zucker, auch dann nicht, wenn es in dünner Schicht ausgestrichen wird, wobei es sich infolge von Wasserverdunstung nur etwas verdickt und klebrig wird. Es zeigt neutrale bis ganz schwach saure Reaktion; freie Mineralsäure ist nicht darin enthalten. Mit Wasser verdünnt, ist das Präparat in jedem Verhältnis klar mischbar und trocknet auch auf der Haut ein. Stark verdünnte Lösungen sind nicht unbegrenzt haltbar; bei Mischungen, die in einem Lazarett verwendet wurden, konnte jedoch keinerlei bakterielle Zersetzungen beobachtet werden.

**Erythrit.** Der Erythrit ($CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2OH$) findet sich in verschiedenen Algen und Flechten in Form des Erythrins, eines Esters der Orsellinsäure, und kann daraus durch Verseifung abgeschieden werden. Er ist ein fester Körper, der sich leicht zu süß schmeckenden, dickligen Lösungen, die als Ersatz für Glyzerin in Betracht kommen, bringen läßt.

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1913, S. 272. [2]) Pharm. Ztg. 1916, Nr. 101.

**Pentaerythrit.** Der Pentaerythrit [$C(CH_2OH)_4$] ist nach Angaben von Alfred Stettbacher[1]) als Glyzerinersatz in der Sprengstofftechnik vorgeschlagen. Seine Darstellung erfolgt nach Tollens und Wigand durch wochenlange Einwirkung von Kalkmilch auf Formaldehyd und Azetaldehyd. In einem verschlossenen eisernen Gefäß läßt man 85 l Wasser, 5 l Kalkmilch (aus 1120 g gebranntem Kalk und 500 g Wasser), 4,5 kg Formaldehyd und 1 kg Azetaldehyd unter täglich dreimaliger Bewegung drei Wochen lang aufeinander einwirken. Dann werden 9mal je 10 l der Reaktionsflüssigkeit abgehebert und mit 140 g gepulverter Oxalsäure zur Fällung des gebildeten Kalziumformiats versetzt. Das Filtrat wird im Vakuum auf $^1/_{12}$ Volumen eingedampft und aus Wasser umkristallisiert. — Der Pentaerythrit ist ebenso wie der Erythrit ein fester Körper, der in Wasser leicht löslich ist und damit eine süß schmeckende, dickliche Lösung gibt, die auch als Glyzerinersatz Verwendung finden kann. Das Nitrat des Erythrit [$C(CH_2.NO_2)_4$] eignet sich für Zündsätze, Sprengkapseln und Detonationsladungen.

**Tier- und Pflanzenschleime als Ersatz für Glyzerin.** Vielfach werden als Glyzerinersatz auch tierische und pflanzliche Drogen benützt, die viel Schleim geben, wie Agar-Agar, Carragheen, isländisches Moos, Leinsamen, Eibischwurzel, Salep, Tragant, Gelatine und Hausenblase. Jeder dieser Stoffe weist andere Eigenschaften auf, wie die Drog.-Ztg. hervorhebt. Agar-Agar ist auch in ziemlich konzentrierter Lösung nicht schlüpfrig, Carragheen dagegen sehr, macht aber die Haut rauh. Gelatine ist klebrig. Alle haben einen Fehler, die geringe Haltbarkeit (am besten hält sich Agar-Agar klar), was Konservierungsmittel nötig macht, wodurch wieder der Verwendung Grenzen gezogen werden. Hierbei kann Glyzerin als Konservierungsmittel dienen; man darf aber kein schwächeres als solches von $30^0$ Bé verwenden, wenn längere Haltbarkeit erreicht werden soll. Für technische Zwecke kann dazu Chlorkalklösung verwendet werden; doch darf nicht außer acht gelassen werden, daß diese nicht neutral ist.

**Limpellin.** Das Limpellin von Henkel soll ein mit Borsäure haltbar gemachter Pflanzenschleim sein[2]).

**Algin.** Auch das Algin ist ein Pflanzenschleim. Es bildet eine durch Behandlung von Laminaria mit Sodalösung erhaltene schleimige Lösung, die durch Alkohol, Methylalkohol, Mineralsäuren und einige Salze gefällt wird.

**Flüssige Stärke.** Flüssige Stärke soll sich als Glyzerinersatz in der Textilindustrie bewährt haben. Um Stärke löslich zu machen, soll man nach einem patentierten Verfahren[3]) 100 kg Stärkemehl mit 3 bis 5 kg Ammonpersulfat mischen, das Gemenge in 150 l

[1]) Chem. Centralbl. 1919, II, S. 261.

[2]) Dieses Ersatzmittel findet man als Limpellin, Lempell und Lampellin geschrieben. [3]) D. R. P. Nr. 13430.

Wasser eintragen und 10 Stunden stehen lassen, dann das Flüssige abgießen, filtrieren, den Rückstand auswaschen und trocknen.

**Novoglyzerin.** Novoglyzerin soll eine Auflösung von Leim sein.

**Glyzerit.** Das Glyzerit der Züricher Firma Westrum & Co. besteht nach K. Löffl[1]) aus 10 Tln. Glyzerin, 8,5 Tln. Wasser und 5 Tln. Pflanzenschleim. Ein anderer Glyzerinersatz ist nach dem eben genannten Chemiker aus 5 Tln. Glyzerin, 20 Tln. Sirup und 25 Tln. Leinsamenaufguß zusammengesetzt.

**Glyzerinersatz von Kipp.** Eugen Kipp hat sich einen Glyzerinersatz, der bei der Fabrikation von Toiletteseifen und kosmetischen Artikeln Verwendung finden soll, nach folgendem Verfahren patentieren lassen[2]): Einem wässerigen Extrakt von Quittenkernen werden Zucker und ein in Wasser lösliches Konservierungsmittel, das den Übergang der Mischung in Fäulnis verhindert, zugesetzt. Auf diese Weise soll man bei entsprechender Wahl des Konservierungsmittels, z. B. von Borsäure, ein Produkt erhalten, das fast geruchlos, von öliger Beschaffenheit, schlüpfrig, aber nicht klebrig, langsam trocknend und sehr kühlend ist, das sich wie Glyzerin in Wasser, Spiritus, Sirup usw. löst und wie Glyzerin zur Hautpflege und Toiletteseifenfabrikation verwendbar ist. Setzt man ihm 10 % Glyzerin zu, so soll ein Unterschied vom reinen Glyzerin äußerlich kaum zu erkennen sein.

Man kann das Präparat z. B. in folgender Weise herstellen: 4 Tle. russische Quittenkerne werden mit 70 Tln. Wasser kalt angesetzt und langsam gerührt. Nachdem die Extraktion erfolgt ist, wird mehrmals filtriert und sodann das Konservierungsmittel, z. B. 2 Tle. Borsäure, zugesetzt. 2,5 Tle. Zucker werden in der doppelten Menge heißen Wassers gelöst, sodann zugegeben und schließlich die Mischung durch Wasserzusatz auf 100 Tle. ergänzt. Der Mischung können vor der Zuckerlösung noch 1 Teil Borax und 1 Tl. Saccharin beigefügt werden.

## 2. Die neueren Glyzerinersatzmittel.

Bei den in neuester Zeit patentierten Ersatzmitteln für Glyzerin zeigt sich im allgemeinen das Bestreben, solche Körper zu wählen, die nicht nur Hygroskopizität und Viskosität ähnlich dem Glyzerin besitzen, sondern noch andere Eigenschaften von ihm aufweisen; doch werden auch jetzt noch neue Ersatzmittel gebracht, die mit dem Glyzerin nur das gemeinsam haben, daß sie hygroskopisch und allenfalls bis zu einem gewissen Grade viskos sind.

Die nachstehend vorgeführten neueren Glyzerinersatzmittel stimmen sämtlich darin überein, daß sie mindestens eine chemische Verbindung enthalten, die nicht bereits zuvor als Glyzerinersatz verwendet wurde.

---

[1]) Seifens.-Ztg. 1916, S. 572. [2]) Schweiz. P. Nr. 71922.

**Glyzerinersatz aus Zinkazetet und Alkaliazetat.** Dr. Fritz Eberle[1]) in Bieberich a. Rh. stellt einen Glyzerinersatz aus Zinkazetat und einem Alkaliazetat in der Weise her, daß er sie entweder in molekularen Verhältnissen zusammenreibt und durch Stehenlassen oder besser noch durch Erwärmen in Lösung bringt, oder ein Gemisch der beiden Salze in beliebigen Mengen Wassers löst. Die so hergestellten Lösungen von verschiedener Konzentration und demnach verschiedener Viskosität verändern sich auch nach Wochen nicht. Durch Einimpfen von Zinkazetat und Kaliumazetatkristallen wird eine Kristallisation nicht hervorgerufen. Die Lösungen greifen blankes Eisen nicht an und sind mit Wasser ohne Abscheidung eines Salzes in jedem Verhältnis mischbar. — Daß dieser Glyzerinersatz viel Ähnlichkeit mit Glyzerin hat, scheint uns sehr zweifelhaft.

**Perglyzerin und Perkaglyzerin.** Mit vieler Reklame wurden das Perglyzerin und das Perkaglyzerin in den Handel gebracht. Ersteres ist milchsaures Natrium, letzteres milchsaures Kalium. Die beiden Verbindungen wurden zuerst von Neuberg[2]) im Kaiser Wilhelm-Institut in Dahlem dargestellt und als Glyzerinersatz empfohlen. Die Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co. in Winkel a. Rh. hat sich dann die beiden Salze zu dem Zweck patentieren lassen[3]).

In der Patentschrift ist gesagt, daß Lösungen milchsaurer Salze, insbesondere des milchsauren Natrium- und Kaliumsalzes, einen hervorragenden Ersatz für Glyzerin überall dort, wo es sich um die Nutzbarmachung der physikalischen Eigenschaften des Glyzerins handelt, darstellen. Es kommt hier also im besonderen in Betracht die Eigenschaft dieses Stoffs, den Gefrierpunkt von Flüssigkeiten zu erniedrigen, bzw. den Siedepunkt zu erhöhen, und namentlich die Eigenschaft der Viskosität und Hygroskopizität, ferner aber auch Wärmeleitung, Schwerflüchtigkeit und Unveränderlichkeit an der Luft.

Um den Gefrierpunkt eines Stoffes zu erniedrigen bzw. seinen Siedepunkt zu erhöhen, sind Zusätze der milchsauren Salze in geringerer Menge erforderlich, als dies von Glyzerin der Fall ist. Um die gleiche Viskosität wie die des Glyzerins zu erhalten, ist eine stärkere Konzentration der Lösungen der beiden Salze notwendig, während da, wo es sich um die Erniedrigung des Gefrierpunktes oder die Erhöhung des Siedepunktes handelt, die Konzentration weniger in Betracht kommt.

Die Lösungen der milchsauren Alkalien können nach Angabe der Patentinhaber wegen ihrer Viskosität bei Rohrrücklaufgeschützen und Maschinengewehren, ferner als Schmiermittel und zwar sowohl für Dampfmaschinen wie auch für Eismaschinen benützt werden. Als Zusatz zum Wasser dienen die Lösungen der beiden Salze, um einerseits das Einfrieren, andererseits das Verdampfen zu verhindern. Hier kommen insbesondere die Füllung von Gasmessern sowie die

---

[1]) D. R. P. Nr. 316136. [2]) Pharm. Zentralhalle 57, S. 525.
[3]) D. R. P. Nr. 303991.

Kühlung von Motoren in Betracht. Für diese Zwecke ist auch die Neutralität[1]) der Lösungen von Bedeutung, da hierdurch verhütet wird, daß die Metallteile angegriffen werden.

Als weitere Verwendungen des Per- und Perkaglyzerins, wobei die Schwerflüchtigkeit sowie die Unveränderlichkeit an der Luft, verbunden mit der Viskosität, eine Rolle spielen, kommen in Betracht das Geschmeidigmachen von Leder, die Herstellung von Buchdruckwalzenmasse, von elastischen Formen, von Kopiertinte, Stempelfarben, Kitt, Wichse, der Zusatz zu Senf zur Verhinderung des Austrocknens, ferner zu Schnupftabak, Modellierton, Schlichte für Gewebe, endlich in der Färberei, Zeugdruckerei, zur Bereitung von Buchdruckerschwärze und zu anderen ähnlichen Zwecken.

Auch für medizinische und kosmetische Zwecke sollen diese Glyzerinersatzmittel geeignet sein, z. B. für Klistiere als Ersatz für Öl, zur Aufbewahrung anatomischer und ähnlicher Präparate und zur Konservierung medizinischer Gummiapparate. Ferner finden sie an Stelle von Glyzerinbädern, z. B. in Feldküchen Verwendung.

Perkaglyzerin kann bei spröder Haut entweder rein oder bis zur Hälfte mit Wasser verdünnt angewendet werden. Besonders eignet es sich nach Wechselmann für Schüttelmixtur: Talcum, Zincum oxydatum, Perkaglycerinum, Aqua Plumbi zu gleichen Teilen, oder als Unnascher Zinkleim:

| | |
|---|---|
| Zincum oxydatum | 10 Teile |
| Gelatine . . . . . | 10 „ |
| Perkaglycerinum . | 40 „ |
| Aqua destillata . . | 10 „ |

Setzt man Talk in Mengen von 10, 20 und mehr % zum Perkaglyzerin, so erhält man salbenartige Massen, die gut verwendbar sind, wenn die Haut nicht allzuviel Verletzungen aufweist, wobei dann etwas Brennen wie bei Glyzerinanwendung entsteht. Dies bleibt fort, wenn man mit Lanolin und Vaselin mischt, wobei hervorragende Salbengrundlagen entstehen.

Vorzüglich soll sich Perkaglyzerin als Gleitmittel für Katheter, und mit oder ohne Wasser, statt der Glyzerineinläufe[2]) verwenden lassen.

Die anzuwendenden Mengen der milchsauren Alkalien richten sich nach den Verwendungszwecken. Um den Gefrierpunkt einer wässerigen Lösung um 14° C herabzusetzen, genügen beispielsweise 28 Teile milchsaures Natron in 100 Teilen Lösung, während für den gleichen Zweck eine 40proz. Glyzerinlösung erforderlich ist. Eine 50proz. Lösung von milchsaurem Natron ist selbst bei — 60° C nicht zum Gefrieren zu bringen, während die Lösung eines 50proz. Glyzerins bei — 24° C erstarrt. Der Siedepunkt des Wassers wird durch 80 Teile Glyzerin in 100 Teilen Lösung auf 121° C, durch 80 Teile milchsaures Natron aber auf 126° C. erhöht.

---

[1]) Von anderer Seite wird gesagt, daß die milchsauren Salze alkalisch reagieren. [2]) Deutsch. Med. Wochenschr. 1916, S. 517.

C. Neuberg und E. Reinfurth[1]) haben über Per- und Perkaglyzerin mehrere Tabellen zusammengestellt, von denen die folgenden hier wiedergegeben seien:

1. Spezifische Gewichte von Per- und Perka-Glyzerin in verschiedenen Konzentrationen (bei $15^0$).

| $^0/_0$ | Perglyzerin | Perkaglyzerin |
|---|---|---|
| 80 | 1,432 | 1,430 |
| 70 | 1,372 | 1,370 |
| 60 | 1,320 | 1,313 |
| 50 | 1,266 | 1,263 |
| 45 | 1,240 | 1,237 |
| 40 | 1,212 | 1,209 |
| 35 | 1,179 | 1,178 |
| 30 | 1,155 | 1,154 |

2. Gefrierpunkte von Perglyzerin in verschiedenen Konzentrationen

$10^0/_0 = -\ 3{,}6^0$, $30^0/_0 = -17{,}4^0$,
$15^0/_0 = -\ 6{,}0^0$, $35^0/_0 = -23{,}0^0$,
$20^0/_0 = -\ 9{,}4^0$, $40^0/_0 = -29{,}9^0$,
$25^0/_0 = -12{,}8^0$, $50^0/_0 =$ bei $-60^0$ noch nicht erstarrt.

3. Vergleich der Gefrierpunkte von Perglyzerin und Glyzerin.

| Mol./Liter | Perglyzerin | Glyzerin |
|---|---|---|
| 0,66 | $-\ 2{,}5^0$ | $-\ 1{,}4^0$ |
| 0,89 | $-\ 3{,}7^0$ | $-\ 1{,}8^0$ |
| 1,16 | $-\ 5{,}0^0$ | $-\ 2{,}4^0$ |
| 1,32 | $-\ 6{,}1^0$ | $-\ 2{,}8^0$ |
| 1,95 | $-10{,}8^0$ | $-\ 4{,}6^0$ |
| 2,36 | $-13{,}8^0$ | $-\ 6{,}1^0$ |
| 2,85 | $-19{,}2^0$ | $-\ 7{,}8^0$ |
| 3,55 | $-29{,}0^0$ | $-10{,}2^0$ |

4. Siedepunkte des Perglyzerins bei verschiedenen Konzentrationen.

Perglyzerin $80^0/_0 = 125$ bis $126^0$,
" $64^0/_0 = 115$ " $116^0$,
" $56^0/_0 = 110$ " $111^0$,
" $48^0/_0 = 108$ " $109^0$,
" $40^0/_0 = 106$ " $107^0$,
" $32^0/_0 = 104{,}5$ " $105^0$.

[1]) Ber. D. Chem. Ges. 1920, **531**, 783 d. Pharm. Zentralh.

Um die Viskosität eines 93proz. Glyzerins zu erreichen, genügt eine 71proz. Lösung milchsauren Natrons. Stärkere Lösungen dieses Salzes, z. B. solche von 75%, zeigen eine Viskosität, wie sie in gleicher Höhe durch Glyzerin nicht erreicht werden kann.

Zur Herstellung elastischer Massen, zum Geschmeidigmachen von Leder, für kosmetische Zwecke, sowie in allen Fällen, bei denen es darauf ankommt, das Austrocknen zu verhindern, können davon Lösungen von 70 bis 80% verwendet werden. Bei schwächeren Lösungen verdunstet das überschüssige Wasser, bis eine Konzentration erreicht ist, die beim milchsauren Natron etwa einer 80proz., beim milchsauren Kali einer 70proz. Lösung entspricht. Lösungen von dieser Konzentration geben bei gewöhnlicher Temperatur kein Wasser mehr ab.

Nach einem weitern Patent der Chemischen Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co.[1]), werden die Eigenschaften der milchsauren Alkalien, die sie geeignet machen, als Glyzerinersatz zu dienen, nicht geändert, wenn man im milchsauren Natrium oder Kalium einen Teil des Alkali durch Kalzium-, Magnesium- oder Zinksalz ersetzt, d. h. Gemisch- oder Doppelsalze der Verbindungen von Milchsäure mit den genannten Metallen verwendet. Ähnlich den bei Milchsäureherstellung auftretenden erwähnten Erden verhalten sich auch andere zwei und dreiwertige Metalle wie Beryllium, Kadmium, Barium, Strontium usw. Allgemein können die erhaltenen Doppelverbindungen bis zur Konsistenz zäher Glasflüsse eingeengt und nachträglich nach Bedarf mit Wasser verdünnt werden.

Als Beispiele gibt die Patentinhaberin die folgenden an: 1. Man löst gleiche Mengen von milchsaurem Natron und milchsaurem Kalk in Wasser und dampft diese Lösung bis zum gewünschten Viskositätsgrade ein. — 2. Gleiche Teile von milchsaurem Kali und milchsaurem Zink werden in möglichst wenig Wasser gelöst und bis zur gewünschten Zähigkeit entwässert. — 3. Ein Teil Magnesiumlaktat wird in der dreifachen Menge von konzentriertem milchsauren Kalium aufgelöst. Die entstehende Flüssigkeit kann direkt als Glyzerinersatz verwendet werden.

**Glyzerinova.** Das milchsaure Kali hat noch bei einem andern Präparat Verwendung gefunden, beim Glyzerinova, das ein von Merz & Co. in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachter, speziell für kosmetische Zwecke hergestellter Glyzerinersatz ist. Seine Hauptbestandteile sind nach der Pharm. Ztg. Chlorkalzium, milchsaures Kalium und Pflanzenschleim. Es dürfte für die Hautpflege das Glyzerin zu ersetzen imstande sein. Das Präparat ist vornehm parfümiert und bildet, in farbige Tuben gefüllt, einen sauberen Verkaufsartikel.

**Rhodansalzlösungen als Glyzerinersatz.** Isidor Traube[2]) in Charlottenburg will als Glyzerinersatz wässerige Rhodansalzlösungen mit oder ohne Zusatz zäher Flüssigkeiten, wie Gelatine- und Leimlösungen, zuckerhaltiger Flüssigkeiten und Extrakte, sowie

---

[1]) D. R. P. Nr. 332167. [2]) D. R. P. Nr. 299288, Österr. P. Nr. 79568.

hygroskopischer Substanzen verwenden. Das Mischungsverhältnis ist z. B. 100 g Rhodankalium, 50 g Wasser und 300 g einer $33^1/_3$proz. Gelatinelösung. Das Präparat soll sich zur Herstellung von Buchdruckwalzenmasse und Hektographenmasse, zum Geschmeidigmachen von Leder, zur Bereitung von Kitten, Schuhcremen, als Ersatz für festen und flüssigen Klebestoff, ferner in der Textil- und Papierindustrie sowie als Streckungsmittel für Glyzerin eignen.

**Magnesiumbutyrat als Glyzerinersatz.** Die Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger[1]) in Flörsheim a. M. empfiehlt als Glyzerinersatz für technische, kosmetische und medizinische Zwecke das Magnesiumbutyrat, für sich allein oder mit geringen Mengen Glyzerin, Alkohol oder anderen Glyzerinersatzes usw., besonders Chlormagnesium. Vor den Alkalilaktaten soll es den Vorzug haben, daß es neutral ist, während jene alkalisch reagieren[2]). Das Magnesiumbutyrat bildet eine hochviskose Flüssigkeit von guter Kältebeständigkeit, die durch Alkohol oder Glyzerinzusatz noch erhöht wird. Eine 30proz. wässerige Lösung des Butyrats mit $5^0/_0$ Alkohol ist noch bei — $20^0$ C flüssig.

**Glyzeryl.** Das Glyzeril von Dr. Brunn soll ein für kosmetische Zwecke sehr brauchbares Ersatzmittel für Glyzerin sein. Es wird aus der Melasse durch Ansäuern mit Phosphorsäure gewonnen. Die Flüssigkeit wird dann mit Zinkazetat versetzt und schließlich über Knochenkohle filtriert, wonach sie ein wasserhelles Produkt bildet.

**Glycinal-Casella.** Ein von Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. unter dem Namen Glycinal-Cassella in den Handel gebrachter Glyzerinersatz ist eine farb- und geruchlose, neutrale, gelbliche, dickflüssige, stark hygroskopische Flüssigkeit von glyzerinartiger Konsistenz, die mit Wasser mischbar ist und sich auch in Alkohol, Glyzerin, Äther, Benzol, Chloroform, tierischen, pflanzlichen und mineralischen Ölen löst. Es löst selbst viele Salze und organische Verbindungen. Es hat ein spezifisches Gewicht von 1,28 und siedet bei 100 bis $127^0$ C. Vom pharmakologischen Institut der Universität Frankfurt ist seine Unschädlichkeit festgestellt. Eiweiß wird von ihm nicht gefällt, Gelatine in bestimmtem Verhältnis gelöst, wobei es zugleich konservierend wirkt. Im Dampfsterilisator kann es ohne Zersetzung sterilisiert werden. Von Wichtigkeit ist auch seine Unempfindlichkeit gegen Desinfektionsmittel, sowie daß es vollkommen reizlos ist. Es wird als sehr brauchbares Hilfsmittel für die Pharmazie bezeichnet und soll namentlich zur Herstellung von Linimenten, Salben, Pasten, Zahnpasten, Glyzerinspiritus und Glyzerinsalbe, sowie auch zur Hautpflege geeignet sein.

Nach A. Abelmann[3]) ist das Glycinal ein komplex gebundenes Gemisch von Dipyridinbetainnatriumchlorid und Dipyridinbetainkalziumchlorid.

---

[1]) D. R. P. Nr. 311374. [2]) Vgl. S. 429.

[3]) Chem. Zentralbl. 1919, IV, S. 30.

**Betain als Glyzerinersatz.** Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Treptow bei Berlin hat sich die Verwendung von Betain in Verbindung mit leicht löslichen, vorzugsweise hygroskopischen Salzen schützen lassen[1]).

Das Betain, Trimethylglykokoll [$C_5H_{11}O_2N$], ist im Saft der Runkelrüben enthalten und wird gewöhnlich aus der Melasse oder Melasseschlempe gewonnen, woraus es durch Alkohol extrahiert werden kann. Es bildet große, zerfließliche Kristalle. Im Hinblick auf die ölartige Beschaffenheit seiner Lösungen lag es nahe, dieses in konzentrierter Lösung als Glyzerinersatz zu verwenden; dem stand aber das leichte Auskristallisieren beim allmählichen Eindunsten der Lösung und deren ungenügende Viskosität im Wege. Dagegen zeigen Lösungsgemische aus Betain und leicht löslichen, vorzugsweise hygroskopischen Salzen in geeigneter Konzentration diesen Übelstand nicht und sind geeignet, das Glyzerin in vielen Fällen für technische und pharmazeutische Zwecke zu ersetzen. Die Lösungen lassen sich bereiten, indem man Betain unter Zusatz von Salzen in Wasser löst, oder indem man Lösungen der Betainsalze Basen oder Salze schwacher flüchtiger Säuren zusetzt und gegebenenfalls weitere Mengen Betainbase hinzufügt. Hygroskopische Salze, wie Chlormagnesium oder Chlorkalzium, kommen zusammen mit Betain dem Glyzerin hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften weit näher als die einfachen Salzlösungen. Besonders bemerkenswert ist die außerordentlich gesteigerte Viskosität der Lösungen von Betain und Salzen gegenüber den einfachen Salzlösungen. Das trifft z. B. beim Chlorkalzium nicht nur auf Lösungen von gleichem Salzgehalt zu, sondern selbst auf eine Lösung von so hohem Chlorkalziumgehalt (27,6%), daß sie das gleiche Volumengewicht aufweist wie die Betainchlorkalziumlösung mit 18% Chlorkalzium.

Die Patentschrift gibt folgende Beispiele: 1. 180 Teile wasserfreies Chlorkalzium werden in 350 Teilen Wasser gelöst; dann werden 165 Teile Betain hinzugefügt. Die Lösung hat glyzerinähnliche Beschaffenheit. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,2489, was einem 94,5proz. Glyzerin entspricht, und sie bleibt beim Stehen an der Luft, ja selbst bei starker Kälte, flüssig. — 2. 497,5 Teile Betainchlorhydrat werden in 350 Teilen Wasser gelöst, dann unter Umrühren allmählich 162 Teile Kalziumkarbonat und schließlich noch 85 Teile Betain hinzugefügt. — 3. 400 Teile Betainchlorhydrat werden in 475 Teilen Wasser gelöst, dann 52,5 Teile Magnesiumoxyd und nach erfolgter Lösung noch 68 Teile Betain zugesetzt.

**Estersalze der Phthalsäure als Glyzerinersatz.** Nach Otto Roeßler in Dresden stimmen die Estersalze der Phthalsäure in ihren physikalischen Eigenschaften mit den mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glyzerin, überein. Man erhält durch Esterifikation des einen Phthalsäurekarboxyls und Ersatz des Wasserstoffs der andern Karboxylgruppe durch Natrium ein wasserlösliches Estersalz:

---

[1]) D. R. P. Nr. 328530.

$C_6H_4 < {COOC_2H_5 \atop COONa}$, dessen Lösung, wie erwähnt, in weitgehendem Maße in physikalischen Eigenschaften mit Glyzerin übereinstimmt.

**Glykol als Glyzerinersatz.** Unter allen bis jetzt im Handel erschienenen Glyzerinersatzmitteln dürfte das Tego-Glykol der Th. Goldschmidt A.-G. in Essen dasjenige sein, das in seinen Eigenschaften dem Glyzerin am nächsten kommt. Es ist Äthylenglykol, das von der genannten Firma nach einem besonderen Verfahren hergestellt wird.

Das Glykol, richtiger Äthylenalkohol [$C_2H_4(OH)_2$], steht in seiner Konstitution dem Glyzerin nahe. Während dieses der höchstwertige Alkohol der 3-Kohlenstoffkette ist, ist Glykol der höchstwertige der 2-Kohlenstoffkette. Es bildet eine neutrale, dicke, etwas süßlich schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischen läßt und sehr hygroskopisch ist. Die Viskosität ist geringer als die des Glyzerins.

Es hat nach E. Neuß[1]) einen Siedepunkt von 198° C, der Erstarrungspunkt liegt bei —30° C. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Glykol und Wasser erstarrt bei —25° C nicht; bei —27° C tritt Trübung ein. Dagegen gibt Hans Wolff[2]) folgende Zahlen: Schmelzpunkt —17,4° C, Siedepunkt bei 764,5 mm Druck 197 bis 197,5° C, was einem Glyzerin von 97 bis 98%₀ entspricht, $D^{20}/_4 = 1{,}107$, $D^0/_0 = 1{,}125$, was etwa 45proz. Glyzerin entspricht, Brechungsexponent ($D_{20}$) 1,4273, was etwa 70proz. Glyzerin entspricht.

Glykol wird empfohlen für Stempelfarben, für die es wegen seiner großen Hygroskopizität besonders geeignet ist, für die Photographie- und Lichtdruckindustrie, für die Farbendrucktechnik, zur Füllung der Feldküchen, der Kühlwände und Kühlmaschinen auf Schiffen und in Gefrierhäusern. Es löst mehr Gelatine als Glyzerin und ist daher zu Gelatinekapseln usw. sehr geeignet. Gegenüber den aus Salzlösungen bestehenden Ersatzmitteln hat es den Vorzug, daß beim Verdampfen keine schädliche Salzausscheidung stattfinden kann. — Nitriert liefert das Glykol einen Sprengstoff.

Für Buchdruckwalzenmassen ist Glykol nicht brauchbar, da Gemische von Glykol und Gelatine stark schwinden.

Die Th. Goldschmidt A.-G. hat sich einzelne Verwendungen ihres Tego-Glykol schützen lassen, so für Stempelfarben[3]), ferner zum Weichmachen von Textilstoffen[4]), auch als Zusatz zur Farbflotte in der Färberei und zum Avivieren fertiger Waren, wozu es in $1^1/_2$proz. wässeriger Lösung genommen wird. Ein weiteres Patent[5]) schützt die Anwendung als Verfilzungsmittel von Fasern, wozu eine 10proz. Lösung dient. Mit Pottasche enthaltenden Lösungen dient das Glykol zum Walken von Streichgarn.

Eine eigenartige Verwendung haben sich H. Schlink & Co. in Hamburg patentieren lassen[6]), nämlich zur Neutralisation von Ölen.

---

[1]) Chem. Umschau 1919, S. 180.
[2]) Seifenfabrikant 1920, S. 245.
[3]) D. R. P. Nr. 309011.
[4]) D. R. P. Nr. 305192.
[5]) D. R. P. Nr. 307791.
[6]) D. R. P. Nr. 315222.

Freie Säure enthaltende Öle sollen mit Glykol zusammen am Rückflußkühler unter Durchleiten inerter Gase gekocht oder auch im Vakuum erhitzt werden. Nach einigen Stunden ist die freie Säure durch Esterbildung neutralisiert.

Hans Wolff gibt ein Verfahren zur annähernd quantitativen Bestimmung des Glykol an, das auf seiner Löslichkeit in Alkohol-Äthermischungen beruht. In Äther ist das Glykol wenig löslich, (1,1 Teile in 100 Teilen Äther), dagegen löslich in Alkohol-Äthermischungen (2 : 1 bis 2 : 2). Bei Abwesenheit anderer in Alkohol-Äther löslicher Körper läßt es sich dann annähernd quantitativ bestimmen, indem man wie bei der amtlichen Glyzerinbestimmung in Wein u. dgl. zunächst durch Eindampfen konzentriert, mit Alkohol extrahiert, und nach Fällung fremder gelöster Stoffe mit Äther nach Verdampfen der alkohol-ätherischen Lösung isoliert. Farbenreaktionen, z. B. nach Denigès oder Neuberg[1]) mit dem Verdampfrückstand, lassen zunächst die Frage offen, ob Glyzerin oder Glykol vorliegt, da beide gleiche oder fast gleiche Farbenreaktionen geben; der verschiedene Brechungsindex läßt aber leicht eine Entscheidung zu.

Zur Entscheidung, ob überhaupt Glykol in einer Lösung vorliegen kann, wird man zweckmäßig zunächst die Reaktion nach Denigès und die nach Neuberg anstellen:

Nach Denigès werden 2 Tropfen der Lösung mit 10 ccm frisch bereitetem Bromwasser (0,3 ccm Br in 100 Wasser) 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann das Brom ausgekocht. Etwa 10 bis 15 Tropfen dieser Lösung werden nach Erkalten mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt und mit 0,1 ccm einer 5proz. alkoholischen Guajakollösung 2 Minuten im Wasserbad erwärmt. Bei Gegenwart von Glyzerin, aber auch von Glykol, wie Wolff dies nachwies, erhält man eine blauviolette Lösung. Nach Neuberg-Mandel werden 1 bis 2 Tropfen, bei sehr dünnen Lösungen mehr, mit einer schwach alkalischen Natrium-Hyperchloridlösung von etwa Normalstärke gerade zum Sieden erhitzt. Dann wird eine kleine Messerspitze Orzin und Salzsäure (etwa gleiche Menge wie das Flüssigkeitsvolumen) zugesetzt und einige Sekunden gekocht. Bei Gegenwart von Glyzerin, meistens aber auch von Glykol, wird die Lösung violett oder grünblau. Die Lösung läßt beim Schütteln mit Amylalkohol die Farbe in diesen übergehen. Prüft man im Spektroskop, so gibt die Amylalkohollösung bei Gegenwart von Glyzerin einen charakteristischen Streifen (Gegenproben sind unerläßlich!).

Findet man nach Denigès keine Reaktion, so ist weder Glykol noch Glyzerin in merklichen Mengen zugegen. Ist die Reaktion nach Denigès positiv, die nach Neuberg negativ, so ist kein Glyzerin vorhanden, aber die Gegenwart von Glykol möglich. Sind beide positiv, so kann Glykol und Glyzerin vorhanden sein.

Hat man so die Möglichkeit der Gegenwart von Glykol erwiesen, so behandelt man die Lösung wie folgt: Je nach Stärke,

[1]) Zeitschr. d. Ver. f. die Zuckerind. 1916, S. 4.

die nach dem spez. Gewicht geschätzt werden kann, versetzt man 2 bis 20 ccm mit der 3- bis 5fachen Menge Alkohol, filtriert von etwa entstandenen Ausscheidungen und dampft auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, eventuell filtriert und wieder eingedampft. Nunmehr löst man in absol. Alkohol und versetzt mit dem halben Volumen trockenen Äthers. Nach Filtrieren wird abgedampft und $^1/_2$ bis 1 Stunde im Dampftrockenschrank nachgetrocknet.

Falls nicht andere alkoholätherlösliche Substanzen vorliegen (in diesem Fall läßt sich keine allgemein gültige Vorschrift geben), erfährt man so den angenäherten Gehalt an Glykol oder Glyzerin bzw. beider Summe.

Hat der Abdampfrückstand eine Refraktion von unter 1,428, so ist sicher Glykol zugegen. Ist die Brechung über 1,464, so ist sicher nur Glyzerin vorhanden. Bei dazwischenliegenden Werten können Mischungen vorliegen. Eine genaue Bestimmung des Gehaltes an Glykol bietet in diesem Falle recht erhebliche Schwierigkeiten. Annähernd ergibt sich der Glykolgehalt des Abdampfrückstands aus dem Brechungsindex und dem spezifischen Gewicht der, wie beschrieben, isolierten Mischung. Ist der Brechungsindex $= n$, das spez. Gew. $= d$, so ist der Glykolgehalt annähernd:

$$100 \frac{n - 1 - 0{,}37\,d}{0{,}045\,d}.$$

Zur Kontrolle kann man mit dem Abdampfrückstand eine Glyzerinbestimmung nach der Bichromatmethode ausführen. Auf Glyzerin berechnet, erhielte man bei reinem Glykol 140 %. Einer Zahl von p % würde in dem Rückstand ein Gehalt an Glykol von rund

$$\frac{p - 100}{0{,}4}$$

entsprechen.

Von allen Glyzerinersatzmitteln kommt das Glykol mit seinen Eigenschaften dem Glyzerin am nächsten; alle übrigen Ersatzstoffe finden dagegen nur dort Anwendung, wo es gilt, physikalische Eigenschaften, wie sie dem Glyzerin eigen sind, zur Wirkung kommen zu lassen.

Die Glyzerinersatzmittel werden bei sinkenden Glyzerinpreisen wieder stark vernachlässigt werden, dagegen in Zeiten der Not an Glyzerin wieder stärker in Verwendung kommen.

# Namenverzeichnis.

# Sachverzeichnis.